



# SINTEZE LYCEUM

AXENTE SEVER BANCIU

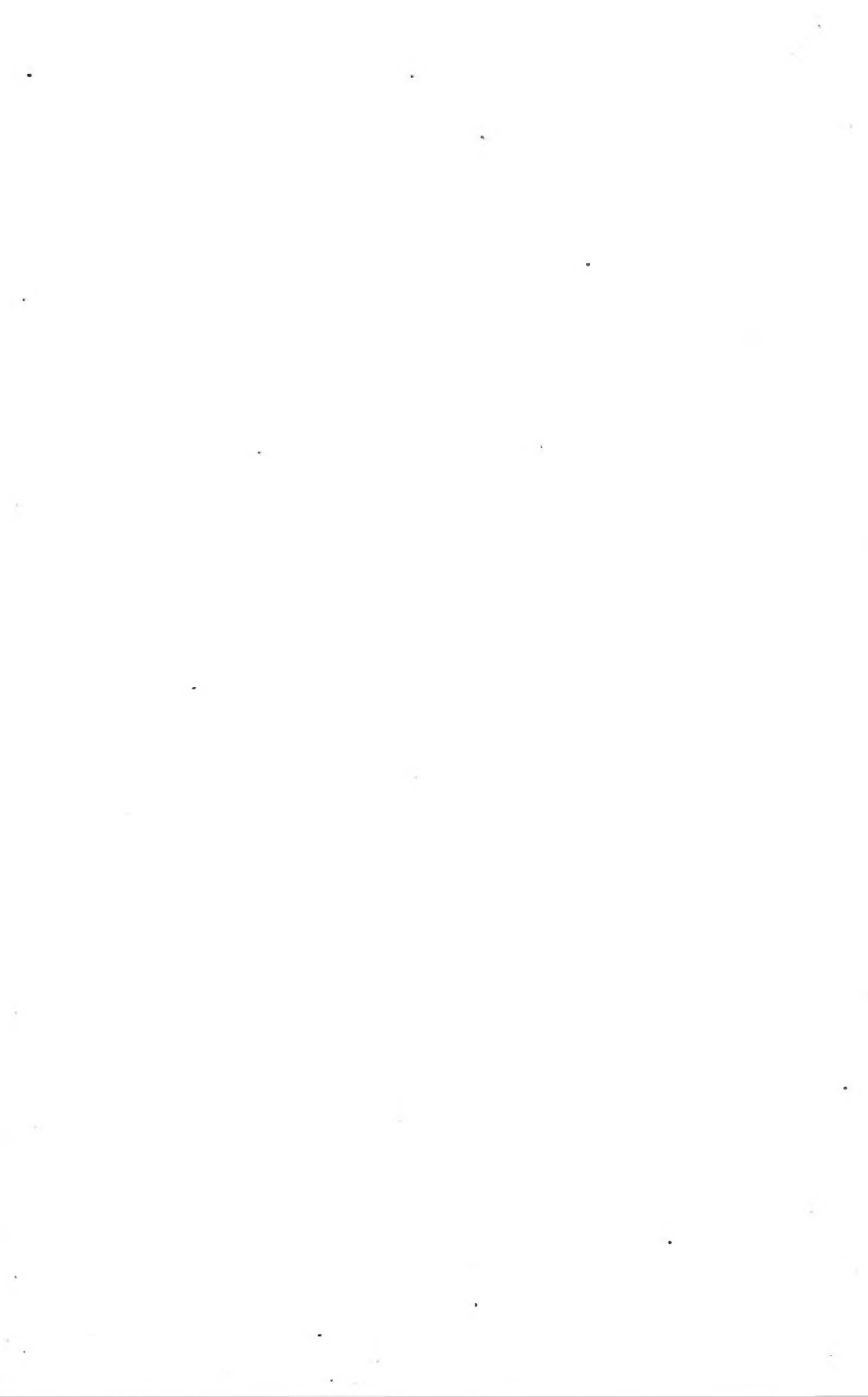
## DIN ISTORIA DESCOPERIRII ELEMENTELOR CHIMICE

EDITURA ALBATROS

















SINTEZE  
LYCEUM

AXENTE SEVER BANCIU

**DIN ISTORIA  
DESCOPERIRII  
ELEMENTELOR  
CHIMICE**

Prefață de acad. prof. EM. ERATU



Editura Albatros • București • 1981



## PREFAȚA

*Descoperirea elementelor chimice are asemănări cu înfruntarea și cucerirea celor mai înalte piscuri de munți. Aceeași pasiune, aceeași răbdare și perseverență, aceleași primejdii, eșecuri și sacrificii pînă la eroism, dar și satisfacțiile și bucuriile succesului, le sînt comune.*

*Și tot ca la escaladările primejdioase, cîți învinși necunoscuți față de învingătorii deveniți celebri !*

*Astfel de gînduri surprind pe cititorul cărții lui Axente Sever Banciu, Din istoria descoperirii elementelor chimice. Cartea parcurge șapte milenii, împletind etapele descoperirii elementelor cu fapte adiacente de istorie, de știință și cultură, descoperiri arheologice, procedee tehnologice și considerații etimologice.*

*Cunoaștem fascinația aurului, generatoare de războaie și crime, în Antichitate și în Evul mediu, și a setei de îmbogățire și de putere, din toate timpurile.*

*Aflăm despre coloana de fier de la Delhi, care prin greutatea, puritatea metalului și rezistența ei totală la coroziune este și astăzi, după 15 secole, una din enigmele lumii.*

*În cele zece secole întunecate ale Evului mediu, alchimistii au căutat piatra filozofală și elixirul vieții. Deși fanatizarea nepuizabilă și eforturile lor perseverente au eșuat în privința atingerii țelurilor principale, străduințele nu le-au fost totuși sterile : ei au dat omenirii : arsenul, stibiul, bis-*

niul, jozforul și zincul, numeroși compuși chimici și medicamente.

Apar apoi licăriri ale științei, care destramă treptat tenebrele Evului mediu. Tot mai multe lumini mici și mari se aprind una de la alta, transformînd ambianța lumii civilizate într-un climat de emulație științifică. Mecanica, fizica și chimia progresează în mod accelerat. Chimistii analizează tot ce ar putea ascunde vreun element chimic încă necunoscut : minerale, plante marine și terestre, pămîntul, atmosfera, soarele și stelele. Noi metode și aparate eficace de investigație sînt inventate : pila galvanică, spectroscopul, cuptorul electric, arcu voltaic, spectroscopia Röntgen, spectroscopia de masă. Șaptezeci de elemente chimice au fost descoperite în secolele al XVIII-lea și al XIX-lea.

În ultima treime a secolului al XIX-lea a apărut și a fost perfecționat tabloul periodic al elementelor chimice, care a făcut senzație nu numai prin faptul că sistematizează elementele cunoscute, dar, mai cu seamă, pentru că prevestește elementele atunci încă necunoscute, inclusiv proprietățile lor (ulterior numeric confirmate). Cîteva nepotriviri au fost mai tîrziu lămurite prin descoperirea izotopilor.

În secolul nostru, progresul științific continuă și mai înverșunat : s-a calculat că în fiecare etapă de cîte 13 ani progresul este echivalent cu cel din toată istoria anterioară.

Dar descoperitorii de elemente chimice sînt decepționați : ei constată că în curînd nu vor mai avea ce descoperi ; într-adevăr, la jumătatea secolului toate cele 92 de căsuțe ale tabloului periodic se găsesc ocupate.

Dacă nu mai pot descoperi elemente chimice, oamenii de știință ai secolului al XX-lea le inventează. Prin bombardamente cu particule atomice în ciclotron, ei obțin elementele transuranice. Este adevărat, ele au viață scurtă

(uneori numai fracțiuni de secundă) și se obțin în cantități infime (uneori numai câțiva atomi), dar totuși suficiente pentru identificare și pentru determinarea proprietăților principale. Știința se achită acum de datoria veche de aproape zece secole a alchimistilor : transmutația materiei.

Așa se sfârșește istoria fascinantă a descoperirii elementelor chimice.

Cum sau dacă ea va continua... ? cine poate spune !

Acad. prof. EM. BRATU





## INTRODUCERE

*„Cercetarea unui element chimic este întotdeauna foarte captivantă“.*

H. MOISSAN

*Multe capitole din istoria chimiei s-au dovedit extrem de pasionante, dar nici unul nu are amploarea și strălucirea descoperirii elementelor chimice.*

*Lăsînd la o parte descoperirile făcute în Antichitate și chiar cele din perioada alchimiei, mulți din marii chimiști pe care i-a dat omenirea și-au dedicat răbdarea, elanul, perseverența și geniul pentru descoperirea de elemente chimice.*

*În eforturile pe care chimiștii le-au făcut, în special în ultimele două secole, pentru descoperirea și sistematizarea științifică a elementelor chimice, trebuie să menționăm în primul rînd pe Priestley, Scheele, Cavendish, Lavoisier, Klaproth, Davy, Gay-Lussac, Berzelius, Bunsen și Kirchhoff, Moissan, Mendeleev, Ramsay, soții Curie, Seaborg, care au realizat descoperiri epocale. Sînt însă mulți alții care au intrat în istoria chimiei prin faptul că au descoperit unul sau mai multe elemente chimice. Menționăm, dintre aceștia, în special pe Vauquelin, Wollaston, Tennant, Balard, Mosander, Auer V. Welsbach și Marignac.*

*Așa precum marii navigatori au învins căldura și frigul, foamea și setea, oboseala și furtunile pentru a descoperi insule, continente sau țări noi, tot așa și unii chimiști s-au izolat de lume și de multe ori au renunțat la plăcerile oferite de viață, retrăgîndu-se în laboratoare unde zile și nopți, luni și ani s-au străduit să descopere un nou ele-*

ment chimic sau o nouă combinație a unui element nou descoperit.

Cu excepția citorva mari chimiști, care au fost foarte bogați și și-au putut amenaja și dota laboratoare în condiții cu totul deosebite pentru acele vremuri, din care menționăm pe Cavendish, Lavoisier și Davy, cei mai mulți din ceilalți au fost nevoiți să lucreze în condiții cu totul improprii. Din această ultimă categorie este suficient să arătăm că alchimistul german Brand a descoperit fosforul într-o încăpere dintr-un subsol din Hamburg, chimistul și farmacistul suedez Scheele, cel mai prolific descoperitor pe care l-a dat chimia (aproape 40 de descoperiri chimice) a lucrat într-o magazie din spatele farmaciei la care era angajat. A.J. Balard a descoperit bromul lucrând într-o cămăruță și chiar soții Curie au descoperit poloniul și radiul lucrând într-un hangar neîncălzit. Câte alte exemple din acestea nu s-ar mai putea da.

În eforturile făcute pentru descoperirea de elemente chimice, atunci când căile cunoscute nu mai duceau la nici un rezultat, oamenii de geniu au găsit metode noi cu care au ajuns la rezultate fericite. Între aceștia trebuie să fie menționați H. Davy, care introduce, în 1807, metoda electrochimică, cu ajutorul căreia descoperă potasiul, sodiul, calciul, stronțitul, bariul și magneziul. O jumătate de secol mai târziu, R. Bunsen și C.R. Kirchhoff inventează metoda analizei spectrale cu ajutorul căreia descoperă cesiul și rubidiul și deschid astfel o nouă cale prin care au fost descoperite multe alte elemente chimice. Menționăm în mod special că în acest fel a fost descoperit heliul în Soare, înainte ca el să fi fost cunoscut pe Pământ. Un număr mai mare de cercetători — care sînt menționați la capitolele respective — folosesc ciclotronul inventat de O. Lawrence, în care bombardează diferite nuclee atomice cu particule mici, subatomice, realizînd metoda artificială de a obține

elemente chimice atît dintre cele pînă la uraniu (tehnețiu, promețiu, astatin și franciu), cît și elemente transuraniene.

În evoluția chimiei, fiecare element nou descoperit a marcat o etapă ce deschidea un nou cîmp de cercetări, atît prin studierea proprietăților noului element în comparație cu cele cunoscute, cît și a aplicațiilor sale practice și ale compuşilor săi.

Din anul 1869, cînd D. Mendeleev a descoperit legea periodicității și a imaginat celebrul său tabel care-i poartă numele și care stă și astăzi pe masa tuturor chimiștilor, aceștia vedeau unele locuri goale care arătau elementele încă necunoscute. Aceasta le dezvolta imaginația și le stimula ambițiile pentru a căuta să completeze o căsuță cu elementul ce lipsea, descoperire care le făcea și intrarea în istoria chimiei.

Știindu-se că există în total 92 de elemente chimice, pe măsură ce se descopereau altele noi era evident că numărul celor necunoscute se micșora și posibilitatea de a se face descoperiri noi, de importanță istorică, se diminuea.

În anul 1923 mai erau numai șase elemente de descoperit, iar la începutul anului 1937 numai patru. Cînd F. Soddy, descoperitorul izotopilor, află că și ultimul element din tabelul lui Mendeleev a fost descoperit se întristează și scrie : „Chimistul va simți ca și Alexandru cel Mare că una din satisfacțiile vieții nu mai există, căci descoperirea de noi elemente chimice ca și descoperirea de noi lumi a fost întotdeauna un puternic stimulent“.

Posibilitatea descoperirii de elemente transuraniene cerea o aparatură de laborator extrem de costisitoare, care nu era accesibilă micilor laboratoare ale chimiștilor. Dar cîte elemente transuraniene vor putea fi descoperite ? Zece-douăzeci, totuși un număr limitat. Astronomii englezi Jeans și Eddington asigurau că în stele poate să fie

încă multe elemente necunoscute, dar această încurajare a fost înregistrată cu răceală.

În prezentarea acestei captivante părți a istoriei chimiei — descoperirea elementelor chimice — am căutat ca din materialul adunat cu multă mișală din zeci de cărți și sute de articole să arătăm, acolo unde era cazul, și procedeele folosite de diferiți descoperitori, raționamentele lor, bune sau greșite, dificultățile apărute și felul cum ele au fost depășite de pasionații acestor descoperiri.

O problemă care ne-a preocupat mult a fost aceea de a găsi metoda cea mai bună pentru a face prezentarea acestor descoperiri. Cum să fie ele grupate? În ordinea cronologică a descoperirii sau strict după grupele din tabelul lui Mendeleev, căci acestea păreau cele mai judicioase.

Pentru unele elemente, problema prezentării descoperirii lor este mai simplă, căci datele istorice și cronologice ajută la gruparea lor. Astfel, la elementele cunoscute în lumea antică, unde nici nu apare numele vreunui descoperitor, prezentarea este grupată organic: aur-argint-cupru etc. Tot așa pentru cele descoperite în perioada alchimiei: fosfor, arsen, stibiu, bismut.

Dar celelalte elemente cum să fie ele grupate?

- după cronologia descoperirii lor?
- după grupele tabelului lui Mendeleev?
- după metodele folosite la descoperirea lor?
- după principalele lor proprietăți (metale ușoare, grele, colorate etc.)?

Oricare din aceste grupări prezintă deficiențe mai ales de ordin didactic, necesitând repetarea de date deja cunoscute și mai ales la prezentarea metodei folosite la izolarea lor. Iată de ce am considerat mai judicios ca gruparea lor să fie făcută în toate cazurile cînd a fost posibil, alături de clasificarea făcută de Mendeleev, cît și după metodele solo-

site la descoperirea lor. Astfel majoritatea elementelor s-au putut grupa în halogeni, metale platinice, metalele pământurilor rare, gaze inerte etc.

În alte cazuri, gruparea elementelor s-a făcut îmbinînd metodele folosite la descoperirea lor, cu grupa lui Mendeleev. Astfel apar metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, elementele transuraniene descoperite în marea lor majoritate prin metoda electrochimică sau a bombardamentului în ciclotron. Tot avînd la bază metoda folosită la descoperirea lor, s-a ajuns la gruparea — cel puțin parțială — a elementelor descoperite cu ajutorul sodiului sau potasiu'ui sau prin metoda analizei spectrale.

Și totuși, nu toate elementele au putut fi grupate astfel. Unele au fost descoperite disparat și fără nici un fel de legătură organică cu unul din criteriile enumerate. De aceea, în două capitole sînt prezentate : a) Elementele descoperite pînă în anul 1789, cînd Lavoisier întocmește o primă listă științifică a lor și b) Elementele descoperite de la lista lui Lavoisier pînă la moartea lui Mendeleev (1907).

Pentru ușurința orientării cititorilor, la sfîrșitul volumului sînt prezentate toate elementele chimice, atît în ordinea cronologică a descoperirii lor, cit și alfabetică, a denumirii lor.

Între chimiștii care au descoperit cele mai multe elemente chimice, locul întîi îl ocupă H. Davy cu șase elemente (potasiu, sodiu, calciu, stronțiu, bariu și magneziu), M. Klaproth cu trei elemente (uraniu, zirconiu și ceriu), J. Berzelius cu trei elemente (seleniu, siliciu, toriu), Boisau-dran cu trei elemente (galiu, samariu, disprosiu), C.C. Mosander cu trei elemente (lantan, erbiu, terbiu), W. Ramsay cu J.W.S. Rayleigh un element (argonul), Ramsay cu M.W. Travers încă trei elemente (kripton, xenon, neon), iar grupul condus de G.T. Seaborg zece elemente trans-uraniene.





## I. ELEMENTELE CHIMICE CUNOSCUTE IN LUMEA ANTICĂ

Antichitatea a cunoscut 9 elemente chimice din care 7 metale : aur, argint, cupru, cositor, plumb, mercur, fier și două nemetale — sulful și carbonul.

Ar fi o greșeală să credem că anticii înțelegeau prin noțiunea de element ceea ce înțelegem noi astăzi. Ei aveau altă concepție, mai mult filozofică. Considerau că în lume sînt numai 4 elemente : aerul, apa, pămîntul și focul și din acestea ar proveni toate celelalte corpuri ce se găsesc în natură. Deci, noțiunea de element, de „corp simplu” apare mai tîrziu, adică un „corp” care nu mai poate fi descompus în părți mai simple.

Metalele cunoscute în lumea antică erau, cel puțin unele din ele, de mare puritate, aproape de cele de astăzi și deci Antichitatea a cunoscut practic existența acestor elemente.

Celelalte două elemente antice, nemetalele — sulful și carbonul — nu erau considerate nici ele că ar fi corpuri simple. Mai tîrziu, alchimistii considerau că metalele sînt constituite din mercur și sulf. Sulful era în credința lor un fel de condensare a materiei focului (căci prin ardere nu lasă nici o urmă, nici un reziduu). Mercurul era un principiu al lichidelor, era un fel de condensare a mișcării, așa cum aurul părea să condenseze lumina.

Lavoisier are marele merit de a fi clarificat noțiunea de element chimic arătînd, între altele, în 1772, că și carbonul este un element chimic, iar în 1777 că și sulful este un corp simplu.

Elementele cunoscute în Antichitate nu au „acte de naștere”. Nu se cunoaște pentru nici unul cînd și de către cine a fost descoperit. De altfel, toate cele 9 elemente

menționate au apărut în țările din jurul Mării Mediterane, unele cu câteva milenii înaintea erei noastre, chiar în preistorie.

Iată de ce, pentru acest capitol, titlul prezentei lucrări *Din istoria descoperirii elementelor chimice* nu este prea justificat, neputînd fi indicat numele descoperitorilor și de aceea am fost nevoiți a prezenta mai mult o „istorie a elementelor chimice“, atît cît ea se cunoaște.

Totuși, apariția acestor elemente (și mai ales a metalelor) în lumea antică arată civilizația acelei lungi perioade din istoria omenirii, în care împărați, regi, mari comandanți de oști, istorici, filozofi, naturaliști și poeți au manifestat un mare interes față de unele elemente și mai ales față de aur și argint.

Pentru a nu neglija curiozitatea cititorului în legătură cu istoria acestor elemente am considerat util de a merge cu ea — evident în etapele foarte importante — pînă mai aproape de epoca noastră.

## AURUL

Aurul era cunoscut din cele mai vechi timpuri, din vremea în care preistoria se împletește cu legenda.

Prin faptul că se găsește răspîndit în natură de cele mai multe ori în stare nativă, uneori chiar la suprafața pămîntului și mai ales în nisipul unor riuri, el se putea obține fără dificultăți, evident în cantități mici. Unii cercetători ai istoriei chimiei aduc și alte argumente pentru a dovedi că acest metal este cel dintîi cunoscut, chiar din preistorie. Culoarea sa galbenă, frumoasă și mai ales strălucirea sa deosebită în bătaia soarelui atrage atenția nu numai a oamenilor (încă din faza de sălbăticie), dar chiar și a unor animale cum sînt corbii și ciocănitoarele.

Deși în Antichitate se cunoșteau și alte metale, aurul, prin strălucirea sa deosebită și prin raritatea în care se găsea față de celelalte, devine cel mai prețios dintre toate și apoi un simbol al bogăției și puterii.

Marii scriitori, poeți și istorici ai Antichității menționează pe larg existența acestui metal : Homer în celebrele sale epopei *Iliada* și *Odiseea*, vechi de aproape 3 000 de ani, istoricii greci Herodot (484—425 î.e.n.) supranumit „părintele istoriei“, Tucidide (460—396 î.e.n.), naturalistul latin Pliniu (24—79) autorul monumentalei *Historia Naturalis*, în 37 de volume, poetul latin Vergiliu (70—19 î.e.n.) autorul faimoasei *Eneide*, istoricul roman Tacit (55—120) sînt cei mai de seamă care atestă importanța aurului în lumea antică. Mai mult, menționează țările și regiunile din care se extrăgea acest metal care ducea la bogăție, dar și la falsificarea caracterelor oamenilor : Nubia (regiunea dintre Egipt și Etiopia), Asia Mică, Sidon, Abisinia, India, Dacia, Spania, Galia, Armenia etc.

Obiectele de podoabă descoperite pe malurile Nilului și pe cele ale Eufratului, în special în morminte, fac dovada certă că acest metal era cunoscut cu cel puțin 5 000 de ani înaintea erei noastre. Lucrări foarte recente (b.s.)<sup>1</sup> apreciază apariția aurului mult înainte : 20 000 de ani înaintea erei noastre, fierul cîu 10 000 ani înaintea erei noastre, iar bronzul cu 8 500 ani înaintea erei noastre.

Egiptul își procura la început aurul din Nubia, Asia Mică și Armenia. Evreii cunoșteau aurul înainte de secolul al XII-lea î.e.n. și confecționau din el obiecte de cult, cupe și candelabre.

Acest metal, prin maleabilitatea sa deosebită se putea prelucra cu ușurință cu ciocanul, chiar la rece. Obiectele de aur care se păstrează din Antichitate au o puritate de pînă la 99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aur.

Din scrierile vechi rămase este pus în evidență faptul că faraoni, împărați, regi și mari generali ai Antichității erau extrem de preocupați de a acapara și a acumula cît mai mult aur. Astfel, faraonul Tutmosis (Tutmes), în perioada 1516—1504 î.e.n., după ce obține succese militare în Asia Mică cere de la învinși despăgubiri în aur.

Regele Israelului, David (1013—973 î.e.n.), fondatorul Ierusalimului, trimite o expediție pe coastele Mării Roșii

---

<sup>1</sup> Bibliografie specială a capitolului.

în căutare de aur. Regele Solomon (973—933 î.e.n.), fiul și succesorul lui David, se îmbogățise în aur prin comerțul ce-l făcea cu fenicienii din Tir. În vizita pe care regina din Saaba (Yemenul de azi) o face regelui Solomon îi aduce „un plocon de 12 talanți“ (un talant avea circa 40 kg aur), deci 480 kg aur.

Între regele Solomon și Regina din Saaba se mai realizase un schimb interesant, care arăta raportul valoric dintre aur și cupru din acea perioadă. Regele Solomon dăduse 70 tone de cupru în schimbul unei tone de aur.

Regii persani Cyrus (559—530), Darius (522—486), Cresus (560—547) regele Lydiei (partea de apus a Asiei Mici), cei mai vestiți generali ai Antichității, Iuliu Cezar (100—44 î.e.n.), împăratul roman Nero (37—68), Alexandru cel Mare (356—323) și mulți alții devin extrem de bogați prin acapararea de aur.

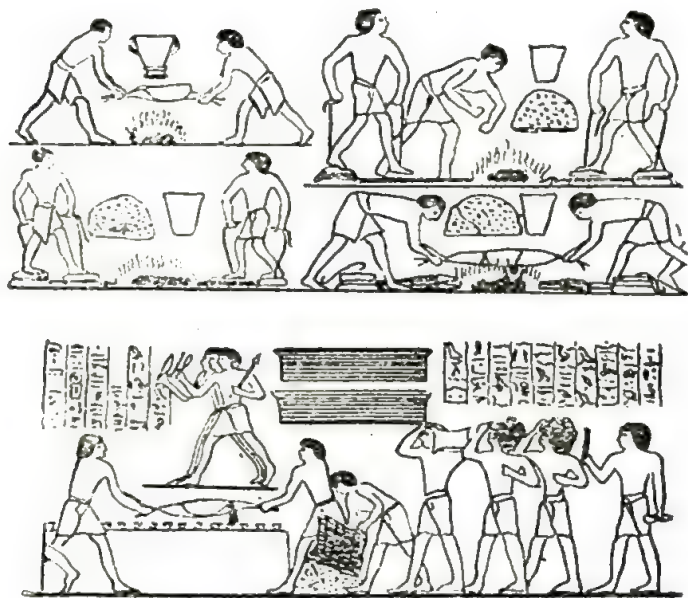
Cresus, ultimul rege al Lydiei despre care se spunea că „înoată în aur“, se îmbogățise din nisipurile aurifere ale râului Pactole (un afluent al râului Hermos). Chiar atunci când regele persan Cyrus cucerește Babilonul și îl învinge pe Cresus, în 546 î.e.n., acesta din urmă luat prizonier își salvează capul prin cantitatea de aur pe care a cedat-o învingătorului.

Poetul latin Vergiliu, scribit de goana după aur a unor conducători, în epopeea sa *Eneida* (III, 57) scrie celebra frază : „Auri sacra fames“ (blestemata sete de aur).

În limba egipteană veche, numele aurului vine de la cuvântul *sol* = Soare. În ebraică și feniciană aurul se numea *zahav* și are ca rădăcină fie cuvântul *izanav*, fie *tzanav* care provine de la „a străluci“. Cuvântul latin *auzum* (ausum) are ca origine cuvântul sanscrit *uah-âsa* care înseamnă lumină. Alții susțin că ar proveni de la Aurora (Zeita zorilor). Deci numele aurului provine fie de la Soare, fie de la lumină sau de la strălucire.

Dar în afară de cele ce se găsesc în scrierile Antichității, descoperirile arheologice care au scos la lumină obiecte de aur îngropate de milenii sînt de o importanță chiar mai mare decît cele scrise, căci aceste obiecte, studiate de specialiști, fac dovadă reală a civilizației diferitelor epoci. -

Este greu de descris uimirea ce a produs în întreaga lume descoperirea mormintului faraonului Tutankhamon (1333—1325 î.e.n.) în Valea Regilor din Egipt de către lor-



Prelucrarea metalelor la vechii egipteni.

dul Carnaval ajutat de Carter, în anul 1922. Sarcofagul acestui faron era din aur și cântărea 1 111 kg. Mormintul interior al faraonului era și el acoperit cu aur. Alte multe obiecte din aur, de o mare finețe, ce au fost găsite arătau și ele strălucirea și bogăția acestui faraon și a acelei epoci.

Războiul troian, popularizat de Homer în epopeile sale, a mobilizat pe mulți arheologi pentru găsirea ruinelor cetății Troia, după descrierile făcute de Homer. Munca și perseverența arheologului german Heinrich Schliemann (1822—1890) este răsplătită, în anul 1873, prin găsirea ruinelor pe care sînt suprapuse 9 așezări omenеști, între care și Troia pe nivelul al VII-lea. Vechimea determinată arată anii 1500—1134 î.e.n., ceea ce corespunde ca timp cu cele scrise de Homer. Dar, oare, erau acestea în mod sigur rui-



nele acestei cetăți, pentru cucerirea căreia o coaliție de regi greci au luptat 10 ani ? Arheologul Schliemann reușește să facă această dovadă. El descoperă „Tezaurul lui Priam“, ultimul rege al Troiei. Tezaurul, cu o vechime de peste 3 milenii, era compus din podoabe de aur : diademe, lanțuri, agrafe, paftale, fire, cercei, coliere etc. Aceste ruine se află lângă localitatea de astăzi Hissarlik (Turcia).

Dar Schliemann, ajutat de compatriotul său Dorpfel reușește să descopere și ruinele vechii capitale Micene, fondată încă de strămoșii grecilor, veniți din Tessalia în mileniul al II-lea î.e.n. În mormintele din această cetate găsesc corpurile unor morți, acoperite cu aur și cu o mulțime de bijuterii. Într-un mormint în care erau îngropate trei femei găsesc 701 plăci de aur, toate împodobite cu motive ce reprezentau animale și flori.

. Bogățiile în aur ale teritoriilor țării noastre și în special ale Transilvaniei erau cunoscute cu un mileniu î.e.n. Herodot, între altele, se ocupă și de Darius, regele perșilor, care s-a războit cu scii în 513 î.e.n. Cam în acea perioadă o ramură a scitilor, agatirșii, trăiau pe Valea Mureșului și se ocupau și cu exploatarea aurului. Herodot spunea „agatirșii sînt oameni înstăriți și poartă mult aur“. Mineritul trece de la agatirși la dati și geți. Nu este exclus că expediția lui Darius, venită de la o distanță așa de mare, împotriva unui popor cu care nu putea avea neînțelegeri, nefiind vecini, era cauzată de dorința de a acapara aur. Același motiv poate fi adăugat la cauzele pentru care romanii vin să cucerească Dacia. Împăratul Traian (56—117), învingător al lui Decebal, se întoarce la Roma cu o mare cantitate de aur luată de la învinși. Cît ? Este greu de precizat, dar arheologul francez Carcopino apreciază că Traian găsise în Dacia 165 000 kg aur, deci o cantitate imensă. Decebal își îngropase o parte din aur sub albia riului Strei. Acest tezaur ce consta din 40 000 galbeni este descoperit în anul 1551 de niște țărani români și dus apoi la Viena. O parte din aceste monede se găsesc și astăzi ca „galbeni“ din timpul lui Lisimach, la Muzeul de antichități din capitala Austriei.

Romanii, după ocuparea Daciei, dau o mare extindere exploatărilor de aur din Transilvania. În cei 165 de ani cît

Dacia a fost sub stăpînirea romană (106—271) erau ocupați cu mineritul, în Transilvania, între 15'000—20 000 de oameni, iar extracția anuală este apreciată la aproximativ 3 000 kg. În perioada cînd Dacia a fost sub romani se apreciază că s-au extras aproximativ 500 000 kg. În total, din Transilvania s-au extras de la începutul exploatării lui, pînă astăzi, aproximativ 2 000 000 kg aur ; de aceea Transilvania își merită faima de cea mai bogată regiune auriferă din Europa.

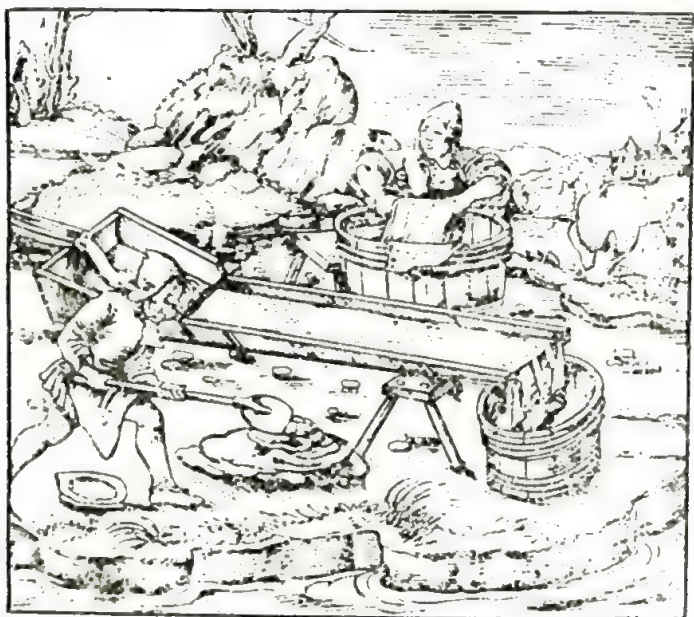
Dar teritoriul țării noastre din perioada antică, este legat de istoria aurului și în alt fel. În anul 1837 se descoperă de niste țărani „Tezaurul de la Pietroasa“, cunoscut și sub denumirea de „Cloșca cu pui“. Studiat la început și făcut cunoscut străinătății de Alexandru Odobescu, el constă din 22 piese de aur bătute cu pietre scumpe ; din acestea, 12 piese în greutate de 18 kg se păstrează și astăzi la Muzeul de Istorie al R.S. România din București. Tezaurul constă din vase, paftale, lînțișoare și un colan cu inscripții runice. Din cercetările făcute reiese că acest tezaur aparținuse regelui goților Athanaric, care în secolul al IV-lea al erei noastre ajunsese cu po-



Cloșca cu pui — piesă de aur  
din tezaurul de la Pietroasa.



porul său pe teritoriul patriei noastre, în regiunea Buzău-Vrancea. Este însă atacat de huni și în aceste condiții Athanaric își îngroapă tezaurul la marginea comunei Pie-



Spălarea aluviunilor aurifere (după Georg Agricola,  
„De Re Metalica“, 1556).

troasa din județul Buzău. Gonit de huni se pare că regele goților trece Dunărea, iar în anul 381 merge la Constantinopol, cu aprobarea împăratului roman Teodosiu cel Mare (346—395), abandonându-și tezaurul.

Îngroparea tezaurului regelui Athanaric arată și un sfârșit de epocă în istoria aurului. Încep marile migrațiuni ale popoarelor din răsărit, care provoacă nu numai o secătuire a stocurilor de aur ale Europei, dar conduc, prin nesiguranța politică produsă, la distrugerea și părăsirea aproape totală a vechilor exploatări. Producția acestui metal dispare practic pentru aproape un mileniu. În Dacia, după ce Aurelian (214—275), împărat între anii 270—

275. își retrage legiunile romane în sudul Dunării, extracția de aur scade de la aproximativ 3 000 kg/an, la mai puțin de 100 kg/an. În perioada migrației popoarelor (396—1095), extracția mondială de aur se prăbușește și se ajunge la o penurie ce avea să se simtă mai acut tocmai când se preconiza formarea unei armate care să lupte împotriva invaziei popoarelor migratoare.

Această lipsă de aur este, de altfel, și o principală cauză a apariției alchimiei, căci la cererile de aur ale regilor și prinților săraciți, alchimiștii încercaseră să obțină acest metal prețios din alte metale comune, mai ușor accesibile : cupru, plumb, mercur, cositor etc.

Cunoscutul alchimist Geber scrisese încă prin anul 800 în *Cartea despre metale* : „Aurul este cel mai prețios metal. Este „tinctura roșie», din cauză că el transformă și colorează toate corpurile. El este calcinat și dizolvat cu cel mai mare profit, și în medicină aduce mulțumirea căci conservă corpurile oamenilor și îi întinerește”.

Se scurg însă generații întregi de alchimiști, care fac încercări și eforturi deosebite, dar bineînțeles nici unul nu reușește să transforme în aur alte metale.

Alchimiștii considerau aurul ca cel mai perfect metal, „regele metalelor”, de aceea și amestecul de acid azotic și clorhidric care dizolvă aurul era numit „apă regală”.

Este important să menționăm faptul că erau și alchimiști care credeau cu toată convingerea că transmutația altor metale în aur este posibilă. Și mai surprinzător ne apare astăzi faptul că savanți cu prestigiu deosebit, păstrat și în epoca noastră pentru unele sectoare ale descoperirilor lor științifice, aveau cel puțin printr-o anumită perioadă preocupări mai mult sau mai puțin ascunse în domeniul alchimiei. Dintre aceștia, amintim pe chimistul german J.R. Glauber (1604—1668), chimistul suedez T. Bergman (1735—1784), chimistul francez N. Lemery (1645—1715), chimistul irlandez R. Boyle (1627—1691), filozoful și matematicianul german G.W. Leibniz (1646—1716) și chiar marele geniu al fizicii moderne englezul I. Newton (1642—1727).

Dar în rindurile alchimiștilor mulți erau tentați să se îmbogățească prin înșelăciune. Cel mai interesant caz este al alchimistului Price, care, în 1783, făcea la Londra, în

public, experiențe prin care „transforma“ mercurul în aur sau argint cu ajutorul unui praf alb sau roșu. Acest Price era însă și „om de știință“ căci era membru al celebrei Academii de științe britanice „Royal Society“. El este constrins de acest for științific, în anul 1784, să facă în fața membrilor săi o demonstrație de obținere a aurului din mercur. Price își dă seama că nu va putea face acest lucru, se otrăvește și moare. Este nu numai sfârșitul unui om, ci sfârșitul definitiv al alchimiei.

Alchimiștii nu puteau obține aur, dar prin numeroasele lor lucrări și experiențe se acumulează o mulțime de cunoștințe noi care ajută să se construiască multe aparate de laborator, iar cunoștințele practice adunate și sistematizate de-a lungul secolelor aveau să contribuie la clădirea uriașului edificiu științific pe care se bazează chimia și mai tirziu industria chimică modernă.

Astfel, știința modernă a moștenit de la alchimiști experiența, o metodă de lucru fundamentală în laboratoarele de chimie. În căutarea misteriosului agent numit de ei piatra filozofală, cu care să poată transforma metalele comune, ca plumbul și cositorul, în aur și argint, alchimiștii au descoperit numeroase substanțe (acidul azotic, alcoolul ș.a.). Deci, se poate spune că laboratoarele alchimiștilor au fost primele locașuri din lume dedicate cercetării.

Neputința alchimiștilor de a obține aur din metale comune nu slăbește cu nimic tentația oamenilor de a se îmbogăți prin aur. Aventurieri din țările Europei de vest sînt gata să meargă la capătul pămîntului după aur. Perioada este favorabilă, căci este epoca marilor descoperiri geografice care, începînd cu expedițiile lui Cristofor Columb (1451—1506), au la bază în mare măsură nu numai găsirea unui nou drum spre Indii, ci un nou drum spre aur, spre îmbogățire. Columb, descoperind America, în partea cu climă caldă a acestui continent, era nerăbdător să găsească aur, căci el era convins că aurul se găsește numai în țările cu climă caldă, în țările cu mult soare. Oare aurul nu era metalul soarelui ? Ajuns în Cuba, Columb notează : „judecînd după căldură ar trebui să găsim aur aici“.

În anul 1503, Cristofor Columb, cu ocazia celei de a patra expediții în America scria : „În această țară, Va-

ragua (Panama de astăzi), am văzut în primele două zile mai mult aur decât am văzut în Espanola (Haiti de azi) în timp de patru ani". Iată preocupările lui Columb în voiajurile sale pentru „descoperiri geografice“.

Oamenii lui Columb căutau și ei aur. Îl găsesc în Haiti, Cuba și Panama, iar Jamaica este părăsită căci este „lipsită de aur“. Mai găsesc în America porumb și cartofi, care, aduse în Europa, aveau să fie mai prețioase decât aurul. Chiar tutunul adus din America avea să aducă, mai târziu, statelor europene mai multe venituri decât aurul.

Spania, profitând de conjunctura favorabilă a descoperirii Americii, caută să-și realizeze cât mai repede un imperiu colonial care să-i aducă bogății. Diego Velasquez este numit guvernator în Cuba. În 1518 el organizează o expediție sub comanda lui Fernando Cortés (1485—1547), pentru a cuceri „Noua Spanie“ care se mai numea „Țara aurului“ (Mexicul de astăzi). Spaniolii lui Cortés ajung în peninsula Yucatan și ocupă capitala unui popor cu un înalt grad de civilizație. Este vorba de bogatul oraș Tenochtitlan (în 1520), precum și orașul lor sfânt Tlaxcala. Ei iau ostăteac pe căpetenia aztecilor, Montezuma, pe care-l omoară. După ce pierduseră pentru un scurt timp capitala, spaniolii se reîntorc în 1521, o recuceresc și o prădează de bogății cu o sălbăcie pe care numai tentația aurului o poate da.

Cortés trimite apoi oameni pentru a exploata minele de aur din regiune. Aurul jefuit, Cortés îl trimite în Spania în două corăbii. Una din ele este capturată de francezi și este dusă în Franța, iar obiectele de aur, care sînt de o valoare inestimabilă, se găsesc și astăzi la Paris.

Spaniolii pătrund tot mai adine în America. În 1524 organizează expediții în America de sud spre coasta Pacificului. Promotorul acestei expediții, Francisco Pizarro (1476—1541), care aude de bogățiile fabuloase ale poporului incaș, de o remarcabilă civilizație, ajunge în orașul Tumbez „splendoarea și exotismul civilizației incașe“ unde capturează vase de aur și argint. Pizarro, acest cuceritor aproape analfabet și extrem de sîngeros, face în 1532 prizonier pe căpetenia incașă Atahualpa și cere despăgubiri 200 plăci de aur de pe acoperișul templului sacru de la Cuzco (Peru). Pizarro primește aurul cerut, dar ucide

totuși prizonierul (ca și Cortez pe Montezuma), iar spaniolii încep jaful orașului, apoi al țării și în sfârșit se ocupă și de exploatarea bogățiilor miniere din regiune.

Gonzalo Jamenez de Quesada (1500—1579) descoperă în 1536 un alt nucleu al civilizației indienilor Muiscă, care trăiau în Columbia de astăzi și care aveau temple de lemn acoperite cu plăci de aur. Curiozitatea obiectelor de aur găsite în Columbia este aceea că erau făcute dintr-un aliaj de aur cu argint și platină. O piesă din acest aliaj cîntărea aproape 3 kg.

În America, de la descoperirea sa, s-au extras pînă în anul 1900 peste 14 milioane kg de aur. Nu pot fi uitate și iertate cruzimile față de populațiile băștinașe ale unor cuceritori ca Diego, Velasquez, Cortés sau Pizzaro. Dacă în Europa, Asia și Africa aurul a dus la crime ce au îndoliat familii, în America a dus la războaie și robie de popoare.

Febra aurului nu cedează. Ea cuprinde pînă și pe cucernicii călugări care sînt și ei ispitiți de aur. Călugărul A. A. Barba privea aurul „cel mai perfect dintre toate bunurile create în Natură“.

În secolul al XVI-lea, aventurierii Europei căutau *Eldorado* (în limba spaniolă „țara de aur“), o țară din America de sud bogată în aur și pietre prețioase. Această țară care înflăcăra imaginația celor dornici de îmbogățire rapidă, era inexistentă în sens geografic. Căutătorii de aur nu se dau însă bătui. Unii părăsesc America de sud și se îndreaptă spre alte regiuni ale globului pămîntesc. Merg în junglele toride ale Africii, în pustiurile Australiei și se luptă cu frigul și foamea în gheturile din Canada și Alaska, de deasupra Cercului polar.

În 1699, J. Wallace descoperă aur în Noua Caledonie, iar în 1740 apare aurul din Munții Altai. Anul 1774 aduce pe piața mondială aur din Munții Urali, iar în 1848 California devine țara preferată a căutătorilor de aur și părea să fie *Eldorado*-ul căutat cu secole înainte în America de sud. Se descoperă aur și în Canada. În anul 1867, America cumpără cu aur, de la Rusia, Alasca, plătind 7,2 milioane dolari. Căutătorii de aur sînt din nou în alertă, după ce



Fairbanks găsește aur și în această țară, creînd un nou exod al aventurierilor spre această regiune.

La mijlocul secolului trecut (1839), Edward N. Hargraves descoperă aur în Australia și, în cîteva decenii, teritoriile pustii ale acestui al cincilea continent se populează.

Anul 1886 duce la descoperirea aurului în Transvaal (Africa de sud) care devine „noua țară a aurului” și peste puțin timp cea mai mare producătoare de aur a lumii, poziție pe care și-o păstrează și astăzi. Într-adevăr, Republica Africa de sud produce singură mai mult aur decît tot restul lumii laolaltă (aproape 60% din extracția mondială).

Descoperirea de bucăți de aur nativ întretine mereu vie dorința și speranța de îmbogățire rapidă a multor căutători. În Peru se găsește o bucată de aur curat în greutate de 30 kg, în Urali alta de 36 kg, California oferă una de 70 kg, iar Australia alta de 92 kg.

Dar în afară de goana după bucăți cît mai mari de aur, chimiștii de astăzi au mai găsit un lucru interesant. Așa precum anumite alge marine (din familia varec) acumulează din apele mărilor iod în mari cantități, tot așa și o altă plantă, numită popular *coada calului*, extrage din pămînt cantități infinitezimale de aur și-l concentrează. Astfel, într-o tonă de cenușă a acestei plante se pot găsi pînă la 610 mg aur.

Dacă în Antichitate aurul era achiziționat, în special de regi și împărați pentru „baterca de galbeni” și pentru scopuri personale, în Evul mediu mai apar ca solicitanți prinți, capi ai bisericii și apoi tot mai mulți moșieri și negustori.

Cererea de aur devine astfel tot mai mare, încît exploatarea sa de la suprafața pămîntului și mai ales din nisipul unor riuri nu mai era de mult suficientă. Se caută aur în stîncile cuarțoase în care se găsește înglobat, nu însă sub formă de combinații chimice. Aurul este, în general, bine ascuns în rocile silicioase, care trebuie întii zdrobite și mărunțite, iar apoi supuse unui puternic jet de apă care duce cu el bucățile cuarțoase, mai ușoare, în vreme ce fragmentele de aur, fiind mai grele, rămîn și

sînt adunate. Aurul aflat în ganga cuarţoasă însoţeşte, în general, sulfurile de cupru, zinc, plumb, arsen şi mai ales de fier (pirita).

În extinderea producţiei de aur, un pas important se face prin apariţia metodei amalgamării, care este descrisă prima dată de către Plinius, deci acum aproape două milenii. Această metodă se bazează pe proprietatea aurului de a se dizolva în mercur şi astfel bucăţelele de aur se aliază cu argintul viu — ca amalgam. Acesta este apoi încălzit pînă ce mercurul se vaporizează şi rămîne aurul. Vaporii de mercur sînt prinşi într-o retortă răcită şi condensaţi ca mercur lichid, care se foloseşte din nou la altă operaţie.

Mineralele aurifere conţin un procent, în general, destul de scăzut de aur (10—120 g la o tonă de minereu aurifer). Cînd particulele de aur sînt prea mici sau prea puţine, această operaţie nu este eficientă, căci necesită cantităţi prea mari de mercur, care este scump, iar recuperarea lui nu este niciodată totală.

Aurul se mai găseşte şi sub formă de combinaţii, mai ales cu sulf, clor sau arsen.

În Transilvania, la exploatarea aurului din regiunea Săcărîmb apare un mineral aurifer din care preţiosul metal nu putea fi extras. Cercetările făcute în 1782 de Frantz Joseph Müller von Reichenstein (născut la Sibiu în 1740) asupra acestui mineral misterios, care nu ceda aurul şi care era numit „aurum problematicum“, „aurum paradoxum“ sau „aurum album“, iar după aceea corespondenţa cu chimistul suedez Bergman, apoi cu Klaproth şi Berzelius, au dus la concluzia că aurul este combinat cu un element nou, necunoscut, pe care-l numeşte telur. Klaproth face, în ziua de 25.I.1798, o comunicare pe această temă Academiei de Ştiinţe din Berlin, al cărui preşedinte era, recunoscîndu-se prioritatea descoperirii lui Müller von Reichenstein din Sibiu (vezi *Telurul*!).

Dar după ce aurul era extras cu ajutorul mercurului, minereurile prelucrate se aruncau la ha'dă, unde, de-a lungul anilor, apăreau munţi întregi cu aceste „deşcuri“ care conţineau încă mici cantităţi de aur, considerate pierdute, extragerea lor, din punct de vedere economic, fiind nerezabilă.



Dar proprietarii acestor munți de deșeuri nu se puteau împăca cu gândul ca conținutul în aur al deșeurilor să fie considerat definitiv pierdut.

Cum Marea Britanie avea în imperiul său colonial din acea vreme țări cu importante producții aurifere, nu este de mirare că în această țară apare o nouă metodă de extragere, mai precis de purificare a prețiosului metal galben — metoda clorurării, pusă la punct de Plattner în 1848 și aplicată pe scară largă din 1867. Minereurile aurifere erau bine zdrobite, măcinate și apoi prăjite pentru a distruge combinațiile cu sulf și arsen. Această masă era apoi umezită și supusă acțiunii clorului care transformă aurul în clorură aurică. Prin electroliza acesteia rezulta aur curat. Dar această metodă nu rezolva problema valorificării munților de deșeuri acumulați de-a lungul timpului prin tratarea minereurilor aurifere cu mercur.

Exploatarea aurului nu puneă deci numai probleme de aparatură complicată și costisitoare, dar și necesitatea găsirii de procedee noi, chimice prin care să se poată extrage micile cantități de aur ascunse în cele mai diverse minerale și mai ales în combinații cu alte elemente chimice, ce fac extrem de grea operația de separare.

Între timp, cererile de aur deveneau tot mai mari și prețul ridicat al acestuia suporta și cheltuielile pentru prelucrarea minereurilor cu conținut mai mic de aur. Trebuiau tratate sute și mii de tone de minereu pentru a obține câteva kilograme de aur. Conținutul tot mai mic în aur al unor minereuri impunea găsirea de noi metode de prelucrare cu ajutorul cărora prețiosul metal să poată fi extras chiar din combinații dificile.

Englezii Mac Arthur și frații Forrest, după o muncă de 16 ani în domeniul metalurgiei aurului, anunță, în 1887, o nouă metodă, cu totul diferită, pentru extragerea aurului și extrem de eficientă atât tehnologic, cât și economic.

Roca auriferă zdrobită și mărunțită este tratată cu o soluție diluată de cianură de potasiu (sau de sodiu). Se trece un curent de aer și sub acțiunea oxidantă a acestuia, aurul se transformă în aurocianură de potasiu. Constatarea că aurul se dizolvă în soluțiile de cianură fusese făcută de chimistul suedez C. W. Scheele (1742—1786) încă din

anul 1782, deci cu mai bine de un secol înainte, dar ideea de a o aplica industrial aparține celor trei englezi.

Importanța metodei Mac Arthur-Forrest — metoda cianurării — constă și în faptul că cu ajutorul ei pot fi prelucrate și deșeurile aurifere rămase de la prelucrarea minereurilor prin metoda amalgamării. Acestea, tratate cu cianuri, separă soluția care conține aurul sub formă de aurocianură de potasiu de inertul pietros, care rămâne astfel fără nici o valoare economică.

În soluția de cianură de aur și sodiu  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Na}]$  se introduce astfel niște bucăți de zinc metalic cu care reacționează scoțînd aurul din combinație. Zincul este îndepărtat apoi prin tratare cu acid sulfuric diluat care-l dizolvă, neavînd nici un fel de acțiune asupra aurului. Separarea aurului din această combinație complexă se poate face și electrolitic, folosind anod de fier și catod de plumb.

Această nouă metodă, a cianurării, aplicată în Australia și Transvaal avea să se dovedească extrem de eficientă și este natural că se extinde foarte repede și în celelalte țări, înlocuind cealaltă metodă.

\*

Unii oameni de știință, pasionați ai metalurgiei metalelor prețioase, sau economiști și-au luat meticuloasa și dificilă sarcină de a calcula cît aur s-a extras de-a lungul mileniilor pînă astăzi (1980) și au ajuns la concluzia că este vorba de aproximativ 100 milioane kg. Producția mondială de aur a ultimilor ani este de aproximativ 1 700 000 kg, an.

În prezent, pe glob sînt cunoscute circa 150 de zăcămine de aur cu un conținut metalic total de 100 000 000 kg, care ar asigura extracția actuală pentru 60 de ani. Alte calcule, mai optimiste, arată că vor ajunge pentru încă 140 de ani, iar altele, mai pesimiste, pentru numai 30 de ani.

În final, menționăm că ceea ce nu reușiseră alchimistii de-a lungul atîtor secole s-a realizat în ultimii ani. Odată cu descoperirea de elemente chimice prin bombardamentul atomilor, oamenii de știință au readus în cercetare problema transmutării metalelor în aur. Lucrările nu au fost zadarnice. Bombardînd plumb cu un fascicul de protoni

se ajunge la aur. El costă însă de zeci de ori mai mult decât aurul nativ. Științific însă descoperirea este senzațională.

Astăzi aurul și-a pierdut mult din importanța de odinioară, mai ales în ceea ce privește baterea de monede. Dar statele și băncile de emisiune prețuiesc încă acest metal și îl păstrează în tezaure ferecate.

Utilizările aurului la fabricarea bijuteriilor și în dentistică îi menține valoarea, în timp ce utilizările sale în fotografii pentru obținerea unor nuanțe și chiar în galvanotehnică reprezintă o pondere mică din totalul folosit.

## ARGINTUL

Istoria argintului este strâns legată de cea a aurului. Prin faptul că și el se găsește uneori în natură sub formă nativă, cu strălucirea lui deosebită, este cunoscut din cele mai vechi timpuri ale Antichității și folosit la confecționarea podoabelor și apoi la fabricarea monedelor.

Din cele scrise în *Biblie* reiese că argintul era cunoscut cu 2 000 ani î.e.n., iar Homer ne asigură în *Iliada* că Achile avea scutul și spada din argint. Alte opinii, bazate pe studierea diferitelor obiecte din argint ce au fost descoperite în morminte, arată o vechime de 3 500 ani î.e.n.

În vechiul Egipt, cînd se extrăgea și cunoștea numai argintul nativ, valoarea sa era cam aceeași cu a aurului. Mai tîrziu, prin secolul al XV-lea î.e.n., după ce se cunoștea și procedeul de a se extrage argintul din combinații (din sulfură de argint) prețul lui începe să scadă față de cel al aurului.

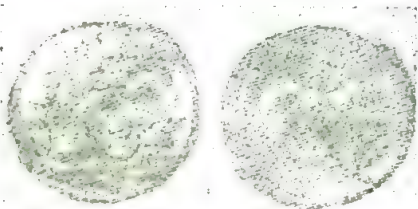
În fostul palat al regelui asirian Sargon din orașul Khorsabad au fost găsite două plăci datînd din anul 710 î.e.n., una de aur și alta de argint, pline cu inscripții, dar pe una din ele se menționează un fapt important, că 13 1 3 părți argint valorează cît o parte de aur.

Numele argintului provine, probabil, de la culoarea sa albă. Cuvîntul *kese*f din ebraica veche derivă de la verbul *khasaf* care înseamnă palid, iar cuvîntul grecesc *argyros* provine de la *argos*, care înseamnă a străluci. De la *argyros*

s-a trecut în limba latină la *argentum*, denumire care a rămas pînă astăzi în multe țări și de unde provine și denumirea științifică a acestui element.

De la fenicieni a rămas un aliaj de 75% aur și 25% argint numit *asem*. Grecii și romanii foloseau și ei un aliaj natural de aur și argint, descoperit inițial în Asia Mică și numit *electron* (iar de romani *electrum*), care avea la început o compoziție de 80% aur și 20% argint. Denumirea *electron* provenea de la asemănarea culorii acestui aliaj cu chihlimbarul care se numea „electron”. Astăzi „electron”-ul (în metalurgie) definește un aliaj 90% magneziu și 10% aluminiu.

În vechiul Egipt, după J. R. Partington, se foloseau la confecționarea podoabelor aliaje ce conțineau 60—92% argint, 3—38% aur și mici cantități de cupru. Argintul era folosit în Antichitate la baterea monedelor. În limba franceză cuvîntul „argent” înseamnă atît metalul argint, cît și bani. Monedele de aur și argint par să fi fost confecționate pentru prima dată în secolul al VII-lea î.e.n. în Lydia (Asia Mică). Cele egiptene aveau gravate figuri de animale și în special vaci și tauri, care erau divinități egiptene. Falsificarea monedelor era foarte sever pedepsită. Diodor arată că falsificatorilor li se tăiau mîinile.



Stateri de argint — monede dacice.

La greci, vechile monede de argint se numeau *drahme* și cele din aur *stateri*. Staterii, deși mai mici, aveau valoarea dublă față de *drahme*.

Pe teritoriul țării noastre, primele monede au fost emise în secolul al V-lea î.e.n., pe coastă Mării Negre, în orașul grecesc Histria și se numeau tot *drahme*. Dacii aveau numai monede de argint, care le imitau pe cele ale regilor



macedoneni Filip al II-lea (353—336 î.e.n.) și Alexandru cel Mare (336—323 î.e.n.) (Drahme și Tetradrahme).

La Roma, primele monede de argint au apărut în anul 217 î.e.n., iar cele de aur cu 50 de ani mai târziu.

În Antichitate, argintul provenea din India, Epir, Tracia, Persia și mai ales din Spania. În Evul mediu, extragerea argintului se extinde în Saxonia, Boemia și Tirol. După descoperirea Americii, centrul de greutate al obținerii acestui metal se mută în noul continent în care argintul se exploata și folosea înainte de apariția spaniolilor pe acele locuri.

Descoperirea argintului în Mexic, sub viceregele Antonio de Mendoza în 1535 și apoi în 1745, când începe exploatarea bogatelor zăcămintele de argint de la Potosi, o provincie atunci în Peru, azi în Bolivia, la o altitudine de aproape 4 000 m, schimbă echilibrul în favoarea Americii latine, iar producția mondială de argint crește masiv.



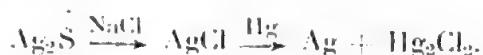
Cupă de argint din tezaurul de la Sîncrăeni.

În Evul mediu, alchimiștii, obsedați de astrologie, comparau argintul cu luna din cauza culorii sale palide (în contrast cu aurul, care era simbolizat de Soare). Alchimistul Geber în *Cartea despre metale* scria „Luna sau Argintul“.

Descoperirea faptului că de multe ori în minereurile de plumb (și în special în sulfura de plumb — galena) se găsește și argint, care se putea extrage, a făcut pe alchimiști să creadă în transmutarea plumbului în argint. De fapt, din plumbul argintifer se putea extrage argint, dar numai cel conținut ca impuritate în acesta. Evident că nu se putea transforma plumbul în argint. Unii alchimiști credeau că aurul este argint colorat și că îndepărtînd culoarea galbenă-roșiatică a aurului se ajunge la argint.

Extragerea argintului se făcea prin mai multe procedee. Amalgamarea se cunoaște din Antichitate, nu numai la extragerea aurului, dar și la cea a argintului. Dacă la obținerea aurului, mercurul avea rolul de a se alia în prima fază cu particulele mici de aur nativ, la extragerea argintului se putea folosi acest procedeu și plecînd de la principala combinație a argintului, sulfura de argint,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , numită azi *argentit*.

Minereurile argintifere erau tratate cu sare și se obținea clorură de argint, care în prezența mercurului conducea la argint metalic și clorură de mercur, după reacția schematică :



Așadar, în vreme ce în procesul amalgamării la aur mercurul se aliază numai cu aurul curat, la argint, mercurul dizolvă argintul chiar din clorura de argint, căci el se combină și cu clorul separat.

Rafinarea argintului se cunoștea și ea, ca și a aurului, din Antichitate. Procedeu era al cupelației. Aurul sau argintul, impurificate cu alte metale și în special cu plumb, cupru, cositor, se calcina în vase numite cupe, iar prin trecerea unui curent de aer impuritățile erau oxidate și absorbite în pereții poroși ai cupei, în vreme ce metalul prețios — aurul sau argintul — (care nu sînt atacate de oxigen) rămînea curat.

În natură, argintul se găsește de cele mai multe ori ca sulfură de argint în amestec cu alte sulfuri, de plumb, cupru, arsen, stibiu.

În anul 1829, Pattinson realizează un procedeu (care se și numește „pattinsonare“) și care dă bune rezultate la extragerea argintului din plumbul argintifer. Procedeuul se aplică industrial din anul 1831 și a fost de o importanță deosebită pentru Marea Britanie, care în acei ani producea în imperiul său colonial 40% din producția mondială de plumb. Procedeuul are la bază principiul că în aliajul plumb-argint, prin răcire, se separă întâi plumbul, care rămâne deasupra topiturii și se îndepărtează cu niște linguri găurite. Prin aliajul de plumb-argint ce rămâne se suflă aer, care oxidează plumbul la litargă (oxid de plumb), iar argintul rămâne aproape curat (95%). Cîteva ani mai tîrziu, în 1850, Alexander Parkes (1813—1890), un chimist englez, mare inventator, posesor a 66 brevete în cele mai diferite domenii ale chimiei (de la fabricarea celuloidului pînă la vulcanizarea cauciucului la rece), realizează și în metalurgia plumbului un procedeu de dezargintare care-i poartă numele și care se aplică din 1859 pînă astăzi.

Procedeuul pare, la început, paradoxal. În vreme ce toți metalurgistii și chimiștii se căzneau să separe argintul de plumb și alte impurități, Parkes vine și adaugă în plumbul topit o cantitate mică de zinc (circa 2%). La prima vedere, procedeuul separării celor două metale se complică. Dar pe măsură ce temperatura aliajului scade sub 935°C, zincul introdus, care evident este topit și el, se separă ca o spumă, conținînd argintul din aliaj sub formă de cristale mixte zinc-argint. Oxidînd apoi acest aliaj, zincul trece ca oxid de zinc, iar argintul rămîne curat.

Minerurile care conțin sulfură de argint ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) se pot trata cu cianură de sodiu, iar complexul de cianură de argint și de sodiu, prin tratare cu zinc eliberează argintul.

Din 1834, ca urmare a cercetărilor lui B. Moebius, argintul se rafinează pe cale electrolitică. Argintul se bucură de proprietățile de a fi cel mai bun conducător de electricitate și de căldură dintre toate metalele.

Lipsa de aur din Europa, provocată de migrațiunile popoarelor din răsărit, face pe Carol cel Mare, către



anul 800, să creeze un nou sistem monetar, bazat pe „etalonul argint”. Aurul reapare în monede, mult mai târziu, în Italia de Nord : Veneția, Pisa, Genova, prin comerțul acestora cu Levantul. „Ducații” venețieni, numiți după



Iată-un laborator de metale (după o gravură veche).

ducii acestei cetăți, devin cunoscuți în toată Europa. În statele germane, monedele de aur se numesc „guldeni”, de la Golden Münze — „monede de aur”.

Raportul valoric dintre aur și argint se modifică mereu. Dacă în Evul mediu 1 kg de aur reprezenta valoarea a 13 kg argint, în 1895 erau necesare 28 kg, iar în 1939, aproximativ 77 kg argint pentru același kilogram de aur. Astăzi prețul aurului este de circa 25 de ori mai mare decât cel al argintului.

Argintul trece astfel de la fabricarea bijuteriilor, unde însoțea aurul, la fabricarea altor obiecte, ca statuete, tăciunuri, cupe, iar apoi, fiind accesibil ca preț, la fabricarea oglinzilor, a unor cerneluri, în medicină (ca argint coloidal)

și mai ales în industria fotografică. Se folosește, de asemenea, la argintarea unor obiecte fabricate din metale mai ieftine, cărora le dă un aspect frumos și o rezistență mare față de agenții externi.

• • •

Pasionații statisticilor au încercat să facă și la argint o evaluare a cantităților extrase. Pentru Antichitate este foarte dificil a se face o apreciere, chiar aproximativă pentru întreaga lume.

Exploatările vechi din țările din jurul Mediteranei (și în special Asia Mică, Spania, Africa de Nord și Grecia) au căzut în umbră după descoperirea argintului din America. Și astăzi, din cele cinci țări care produc fiecare peste o mie de tone pe an, patru sînt din America : Mexic, S.U.A., Canada și Peru, a cincea fiind U.R.S.S. Producția mondială de argint este astăzi de aproximativ 9 000 t/an, deci de peste 5 ori mai mare decît cea de aur.

Pe teritoriul țării noastre exploatarea argintului se făcea odată cu cea a aurului, în special în Munții Apuseni și, evident, mult înainte de ocuparea Daciei de către romani. Cantitatea de argint extrasă în Transilvania pînă la retragerea romanilor din Dacia (271 e.n.) este apreciată la aproximativ 1 345 000 kg, iar totalul extracției de argint pînă astăzi (1980) este apreciată la 12 000 000 kg.

## CUPRUL

Cuprul era cunoscut și el din cea mai veche Antichitate și aproape sigur imediat după aur și argint. Dar în vreme ce primele două metale aveau la început utilizări în confecționarea podoabelor și ca mijloc de schimb, apariția cuprului, mult mai dur și mai ieftin, și-a putut extinde utilizările și la fabricarea armelor și a diferitelor ustensile (în special pluguri), făcîndu-se astfel un salt important în istorie : trecerea de la epoca de piatră la epoca bronzului, așa cum și de la aceasta avea să se treacă mai tîrziu la epoca fierului. Judecînd după obiectele vechi de cupru descoperite, se poate afirma că acest metal a apărut în Egipt, cu 5 000 ani î.e.n. și apoi, cam cu un mileniu mai tîrziu,

în regiunea dintre Tigru și Eufrat, unde se dezvoltase civilizația sumeriană. În Egipt, pe vremea faraonului Tutmes cuprul se exploata în Peninsula Sinai (azi bogată în petrol) și era cunoscută sub numele de *komt*.

Tot în Antichitate mai apare denumirea *chalcos*. Cu două mii de ani înaintea erei noastre, cuprul era folosit numai la fabricarea bronzului și, mai târziu, la confecționarea unor podoabe, iar combinații ale cuprului la colorarea sticlei în albastru (folosită ca piatră scumpă, la inele, broșe etc.).

Este sigur că grecii și apoi romanii extrăgeau cupru din insula Cipru (începînd cu anul 1500 î.e.n.). Tot pe insula Cipru se făcea prelucrarea cuprului în bronz.

Denumirea latină „*aes Cyprium*” însemna metal din Cipru; numele *aes* reprezenta atât cuprul, cât și bronzul (aliajul cupru-cositor) și apoi chiar alama (aliajul cupru-zinc). O lămurire este însă necesară. În mica introducere, de la metalele cunoscute în lumea antică, sînt menționate 7 metale, între care nu este cuprins zincul. Și totuși au fost găsite cîteva obiecte, care la analiza chimică arată neîndoios prezența zincului. Dar zincul nu era cunoscut ca metal izolat, independent, iar faptul că el apare totuși în unele obiecte antice de alamă se explică într-un singur fel. La prelucrarea minereurilor de cupru pentru extragerea metalului se amestecau și minereuri de zinc și astfel rezulta direct aliajul cupru-zinc, adică alama. Bronzul, în schimb, se făcea prin alierea cuprului cu cositorul, care, dealtfel, nici nu se găsea în regiunea Mediteranei și era adus la început din Extremul Orient, iar mai târziu, de către fenicieni, din Insulele Britanice.

Cuprul aliat cu zincul se numea *aes lutum*, de unde derivă și numele francez *laiton*. Cuprul curat se numea *airan roșu* sau *airan de Cipru* (*aes cyprium*).

În chimie, în aproape toate limbile, denumirea cuprului derivă de la latinescul *cuprum* de unde și simbolul său chimic, Cu.

Homer povestește despre arme făcute din bronz. Mai târziu apar obiecte de artă, cât și diferite vase din bronz. Prin anul 900 î.e.n. se foloseau unele săruri de cupru la zugrăvitul locuințelor scumpe, colorînd deci huma și mai

tirziu varul. În Egipt, între anii 430—322 î.e.n. apar și monede de bronz cu compoziția aproximativă 80% cupru și 20% cositor. Herodot, scriind despre Babilon, menționează că Sidonul era bogat în obiecte de bronz. Theofrast în *Istoria pietrelor* descrie și cuprul.

Marele filozof al Antichității, Aristotel (330 î.e.n.), scria că în India se găsește un fel de cupru care nu se poate distinge de aur decât prin greutate (fiind mai ușor). Și mai adaugă că pe câtă vreme se poate bea foarte bine din vase de aur, vasele de cupru comunică băuturilor un gust dezagreabil.

Dioscoride, marele botanist și medic al Antichității, menționează în anul 75 î.e.n. că prin prăjirea unor minereuri de cupru se obține o culoare albastră (probabil trecându-se de la sulfura de cupru la sulfatul de cupru), care se folosea atunci la vopsitul pieilor.

În 1934, Rabbi Glueck descoperise la 10 km sud de Marea Moartă minele de cupru ale regelui Solomon, iar patru ani mai târziu găsește lângă Golful Akaba urmele unei alte vechi mine de cupru, în care lucraseră mineri evrei.

Cuprul se găsește în natură, foarte rar, și sub formă nativă. În minereurile de bază din care se extrage, el este sub formă de combinații, mai ales sub formă de sulfuri, oxizi și carbonați. Procedul de separare a cuprului din aceste minereuri era cunoscut și în lumea antică. În prima etapă era necesară transformarea sulfurii sau carbonaților de cupru în oxizi, iar reacția prin reducerea cu cărbune eliberează cuprul metalic.

Purificarea cuprului se făcea, la început, transformându-l într-o sare solubilă din care prin cimentare (cu fier) se elibera cuprul metalic. Mai târziu, procedul electroлізуi dă posibilitatea de a se obține cupru de o puritate deosebită. Procedul electrolizei se întrebuințează și astăzi.

Sînt indicii că înainte de a fi început exploatarea cuprului în regiunea Mediteranei, el provenea — în cantități mici — din India și China. Mai târziu sînt cunoscute zăcămintele din Sinai, Mesopotamia, Creta și mai ales Cipru. Fenicienii îl aduceau din Spania. În Evul mediu, exploatarea sa se extinde în Boemia, Turingia, Saxonia, Suedia,

iar din secolul al XVIII-lea devin mari furnizori de cupru S.U.A., Canada, Chile, Katanga (Zairul de azi).

În mormintele egiptene s-au găsit, pe lângă podoabele de aur și argint, și unele din cupru. Nu este exclus ca acestea din urmă să fie dinaintea perioadei în care se cunoștea extragerea acestui metal din combinații și deci ar fi fost confecționate din cupru găsit în natură sub formă nativă, căci istoricește este stabilit că epoca bronzului apare în istoria omenirii în mileniul al II-lea î.e.n. (2000—1200 î.e.n.), atunci când armele și uneltele se confecționau pe scară largă din aliajul cuprului cu cositorul, deci în perioadă în care metalurgia bronzului era dezvoltată și când acest metal se putea extrage din minereurile sale. Totuși unii susțin că epoca bronzului timpuriu ar putea începe curînd după 3000 î.e.n., deci cu un mileniu înainte. Pe teritoriul țării noastre s-au găsit unele obiecte din bronz care ar susține această a doua variantă. Determinarea cu carbon radioactiv a unor obiecte de cupru sau bronz găsite la Sălcuța IV, Herculan, Cheile Turzii, Cernavodă II, Gumeița, Coțofeni ar putea aduce elemente noi și de importanță deosebită în această problemă.

Chimistul francez L. Berthollet (1748—1822), care l-a însoțit pe Napoleon în campania din Egipt, analizînd diferite obiecte de bronz păstrate din Antichitate a stabilit că ele erau formate din aliaje în care cuprul participa cu 76—86%, în vreme ce bronzul chinezesc antic conținea sub 74% cupru, restul fiind cositor amestecat cu plumb, fier, siliciu.

Mai trebuie menționat faptul că unele obiecte din bronz găsite în Egipt sînt mai vechi decît epoca construirii piramidelor. Este adevărat că astfel de obiecte sînt de volum mic și constau mai ales din ace de păr, rame de oglinzi, chei, statuete, linguri, broșe (mai tîrziu apar farfurii, vîrfuri de lînci, colțare pentru mobilă etc.).

Cuprul intră, evident, și el pe miinile alchimiştilor, care în scrierile lor cu limbaj „ermetic“ îl numesc Venus, această planetă fiind considerată că este reprezentată de cupru.



Mai târziu se ocupă de el chimiștii și metalurgiștii, menționînd în special pe Fontana, G. Agricola, Chaptal, Geoffroy, E. D. Clark etc.

În 1818, C. F. Bucholz detectează cuprul în cenușa vegetală, fapt ce avea să ducă mai târziu la descoperirea rolului acestui metal ca microelement în agricultură. Dar prezența cuprului este dovedită, în 1847, de E. Harless, în singele unor animale marine, iar în 1928 un grup de oameni de știință de la Universitatea din Wisconsin (S.U.A.) arată prezența acestui metal și în singele omenesc.

În America nu a existat nici o epocă a bronzului, nici o epocă a fierului, pentru că acest continent, deși foarte bogat în cupru, este total lipsit de cositor și astfel trecerea urma să se facă de la cupru direct la fier. Dar primele unelte din fier ce apar în America au fost duse de europeni.

Cristofor Columb, în a patra expediție în America (1503), în căutarea de aur și argint descoperă și cupru, iar din anul 1524 se începe extragerea acestui metal în Cuba. Băștinașii indieni aduceau cuprul nativ, în special, de pe malurile Lacului Superior, unde se găsea la suprafața pământului. Acolo se găsisse în 1857 și cel mai mare bloc de cupru brut în greutate de 420 t, la care 20 de mineri au lucrat un an și jumătate ca să-l dezlipească de stîncă, să-l fragmenteze. Din acest bloc imens au rezultat, în final, abia 315 kg cupru metalic. Apar apoi ca regiuni bogate în cupru Arizona, Mexicul și Chile, unde exploatarea acestui metal se face în munți, la o altitudine de peste 4 000 m.

În 1778, călugărul Felice Fontana (1730—1805) publică în *Journal de Physique* analize asupra a două minerale importante ale cuprului, malachit și azurit (carbonați baziți de cupru).

Cuprul își extinde utilizările, în special prin calitatea sa de bun conducător de electricitate, iar bronzul are în primul rînd avantajul că se topește la temperaturi mai joase decît cuprul și se poate astfel turna mai ușor în forme. Adăugînd la aceasta culoarea sa frumoasă, marea sa duritate și rezistența deosebită față de agenții atmosferici i se deschideau utilizări largi și extrem de variate de la fabricarea de clopote, la statui „eternă”. Menționăm că una din cele mai vechi statui de bronz ce s-a păstrat este

a faraonului Pepi I și datează din anul 2330 î.e.n. Principalele utilizări ale acestui metal sînt la fabricarea monedelor și a munițiilor, dar mai ales în electrotehnică.

## COSITORUL

Istoria cositorului este strîns legată de cea a cuprului. Aceste două metale aliate dau bronzul, cunoscut din Antichitate, cînd s-a realizat acel salt important al apariției epocii bronzului care înlocuiește epoca pietrei cioplite și o precede pe cea a fierului. Aceasta înseamnă că apariția cositorului trebuie apreciată aproximativ în anii 4000—3500 î.e.n..

Nu este sigur, dar pare foarte probabil că termenul *bedil* din ebraica veche, tradus în limba greacă *cassiteros* stă la originea denumirii cositorului. Marea asemănare dintre cuvîntul sanscrit *castra* și cel grecesc *cassiteros* este interpretat în favoarea faptului că originea mai veche este cea indiană. În India, cositorul se cunoaște sub numele *naja*, în vreme ce în Caldeea apare sub numele *anak*, iar în abisiniana veche se numea *naak*.

Așadar, popoarele antice din jurul Mediteranei orientale aveau cupru suficient, dar nu-l putea transforma în bronz decît cu cositor adus din alte părți și în special din Persia, India, Abisinia sau Caucaz. Date sigure arată că în insula Creta cositorul se folosea în 1700 î.e.n. Alierea cuprului cu cositorul ducea la un aliaj — bronzul — de o duritate superioară, dar cu un punct de topire mai scăzut, ceea ce permitea prelucrarea lui mai ușoară. La început bronzul nu se obținea din cupru metalic și cositor metalic, ci din cupru calcinat direct cu minereu de cositor.

A. Lucas arată că primele obiecte din cositor curat găsite în mormintele egiptene provin din anii 1580—1350 î.e.n. Cositorul curat era ușor de prelucrat căci, deși alb ca argintul, era mai tare decît plumbul, dar totuși se putea tăia cu cuțitul și se putea turna cu ușurință.

Este sigur că fenicienii, marii negustori ai Antichității treceau cu corăbiile lor Coloanele lui Hercules (Gibraltarul de azi) — care erau considerate „sfîrșitul lumii” — și



după spusele lui Homer aduceau, cu 1000 de ani înaintea erei noastre, cositor din Insulele Cassiteride (Insulele Cositorului care sînt Insulele britanice de astăzi). Ei plăteau acest metal, probabil, cu țesături orientale și mirodenii.

Unde erau minele de cositor din Insulele britanice, nu se știe prea sigur. Unii susțin că în regiunea Cornwall, alții că în Insulele Scilly, la 40 km de Cornwall. dar A. K. H. Jenkin găsește, în 1925, pe peninsula Cornwall din sudul M. Britanii, zguri metalice care conțin și cositor și datează din anii 300—200 î.e.n. Este sigur că comerțul cu cositorul era unul din cele mai prospere activități ale Antichității.

Homer în *Iliada* arată că Achile avea arme din bronz și argint, dar mai pomeneste că cositorul era adus din India, fapt ce pare adevărat cel puțin pentru prima perioadă, dacă ne gîndim că India este vecină cu Malaezia (Man-Li-Kia), țară care și astăzi este cea mai mare producătoare de cositor din lume.

În limba latină, cuvîntul *stannum* însemna, la început, cositorul, apoi și unele aliaje ce conțineau plumb și care apar prin anul 1500 î.e.n. După relatările lui Pliniu reiese că romanii știau să facă distincție între „plumbum album” (cositorul) și „plumbum nigrum” (plumbul), iar mai tîrziu termenul *stannum* reprezintă cositorul. Dar în limba sanscrită există și termenul *stas*, avînd înțeles de dur, stabil, care poate să fi fost la originea cuvîntului *stannum* și mai tîrziu a lui *staniu*, care este și baza denumirii acestui metal ca element chimic.

Pliniu menționa că țara din care se aducea cositor era Spania și este probabil că și această țară să fi fost înainte producătoare de cositor. Dar Pliniu mai arată ca un fapt important „cositorirea” vaselor de fier, adică acoperirea acestora cu un strat subțire de cositor, care le protejează de oxidare. Acest procedeu, ne asigură tot Pliniu, ar fi o invenție a Galilor. Tot Pliniu mai arată că la Brindisi (Italia de azi) se producea un amestec de cupru cu „stagnum”. Iuliu Cezar în *Comentariile la războaiele galice* menționează producția de „plumbum album” ce venea din Britania. Dar romanii nu mai folosesc, ca fenicienii, corăbiile pentru a aduce cositor din Britania. După ce pun stăpînire pe Galia, ei preferă transporturile terestre și astfel înflo-

ritorul comerț fenician dispăre. Mai târziu, apar mine și prelucrări de cositor în Boemia și Saxonia.

După descoperirea Americii, H. Cortés (în 1519) găsește cositor în minele din Taxco (Tachco), care se folosea la confecționarea monedelor, iar Hiram Bingham constată prezența bronzului în citadela incașilor din Peru, Machu Picchu.

În voiajul făcut în America de Alexandru Humbold și francezul N. L. Vauquelin, analizându-se vechi obiecte de bronz din America precolumbiană se constată că compoziția lor era 94% cupru și 6% cositor.

Alchimiștii, începînd cu Geber (în *Summa Perfectionis magisterii*), deoarece credeau în influența astrilor asupra reacțiilor chimice, spuneau că cositorul se găsește sub influența planetei Jupiter, nume sub care este trecut în unele cărți de alchimie. O bară de cositor atunci cînd este îndoită dă un sunet caracteristic, numit „strigătul cositorului”; alchimiștii înregistraseră această particularitate și-l numesc „metalul diavolului” (Diabolus Metallorum).

Această denumire, dispărută odată cu alchimia, devine din nou în actualitate, în anul 1867, într-o manieră extrem de interesantă. Guvernul rus avea în tezaurele sale din Petrograd și un mare bloc de cositor păstrat într-o subterană ferecată cu încuietori sigure. A stat acolo zeci de ierni friguroase și umede. În primăvara anului 1867, cînd a fost nevoie de acest metal, se deschid lacătele ușilor pentru a scoate blocul de cositor, dar se constată cu uimire că blocul nu mai era acolo. Membrii comisiei se conving cu ochi mirați că deși lacătele erau intacte blocul dispăruse și pe dușumea nu era decît un praf cenușiu. Ce se întîmplase ?

Filozoful grec Aristotel notase cu peste două milenii înainte că cositorul alb poate trece uneori într-o altă formă, gri pulverulentă, dar se pare că această veche observație nu era cunoscută de paznicii tezaurului rus. În 1851, chimistul O.L. Erdmann (1804—1892) redescoperise acest curios fenomen de alotropie. Cositorul ordinar, la 160° C trece într-o formă alotropică de cositor rhombic, iar sub 18° C se transformă încet într-o altă formă, de cositor cenușiu pul-

verulent. Această trecere este mult mai rapidă cînd temperatura scade spre  $-50^{\circ}\text{C}$  și atmosfera este umedă. Este fenomenul ce se petrecuse cu cositorul din Petrograd, unde în timpul iernii temperatura scăzuse la  $-38^{\circ}\text{C}$  și se pare că umezeală era suficientă.

În natură, cositorul nu se găsește în stare nativă, ci de cele mai multe ori ca bioxid de cositor ( $\text{SnO}_2$ ), combinație din care se obține relativ ușor, prin calcinare cu cărbune în cuptoare simple, căci la numai  $232^{\circ}\text{C}$  cositorul se topește și curge.

Această proprietate — de a se topi ușor — i-a extins sfera de utilizări la lipituri, iar mai târziu, prin faptul că se poate lamina cu ușurință, și la confecționarea de foițe de staniol pentru ambalajul unor alimente. Utilizările cositorului în aliaje, la lipituri și la ambalaje fac ca acest metal să fie necesar pretutindeni, dar el se găsește în numai cîteva puncte ale globului pămîntesc. Centrul de greutate al extragerii cositorului s-a deplasat spre Extremul Orient, căci Malaezia și Indonezia participă împreună cu  $2/3$  din producția mondială, iar Africa (Katanga) și Bolivia cu restul.

## PLUMBUL

Era cunoscut și el din cea mai veche Antichitate. Unele aprecieri făcute asupra unor vase de plumb găsite în Egipt și Babilon atestă o vechime de 5000 ani î.e.n., dar este sigur că o statueta din plumb, care se găsește astăzi în British Museum și care provine din Egiptul antic, este din anul 3100 î.e.n. Din perioada domniei faraonului Ramses al III-lea (1250 î.e.n.) se păstrează mai multe obiecte din plumb.

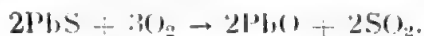
Fenicienii și grecii exploatau minele de plumb din Sardinia, Rodos și Cipru și cele de la Laurion (lingă Atena) cu 5 secole înaintea erei noastre. În minele de la Laurion, exploatarea era de mare amploare căci numărul de minieri era apreciat la 5 000.

Plumbul mai era cunoscut de vechii indieni, de evrei și apoi utilizat pe scară largă de romani. Este menționat

de numeroase ori atît în *Vechiul testament*, cît și de Teofrast (372—287 î.e.n.), Dioscoride și mai ales de Pliniu.

Teofrast, în lucrarea sa *Istoria pietrelor*, descrie prepararea ceruzei (un carbonat bazic de plumb — din plumb și vapori de oțet), iar Dioscoride (secolul I) menționează și el acest proces și, în plus, mai scrie despre miniu și despre deosebirea acestuia de cinabru (ambele fiind roșii).

Este curios că plumbul, deși avea o serie de proprietăți caracteristice, din care menționăm numai că poate fi tăiat cu cuțitul, găurit cu acul și lasă urme pe hîrtie, a fost multă vreme confundat cu cositorul. Abia Pliniu face (cum s-a arătat la cositor) distincția netă dintre *plumbum nigrum* (plumbul) și *plumbum album* sau *plumbum candidum* (cositorul). Pliniu mai arată că plumbul se extrăgea prin prăjirea sulfurii de plumb (galena) în aer și apoi cu mangal, deci după reacțiile simplificate :



Pliniu mai menționează că miniul (un oxid al plumbului) de culoare roșie era folosit la pictarea figurilor împăraților romani cînd se întorceau la Roma triumfători din războaie. De asemenea, în cosmetică (roșu de buze) și în opsitorie.

Dioscoride în *De materia media* arată și cum se topeau unii compusi ai plumbului, de exemplu, litarga, care se numea *chrystis* și era de culoare galbenă. Vitruviu descrie în *De architectura* cum se prepara miniul, iar din acesta orpimentul (o sulfură de plumb) și litargă, un carbonat bazic de plumb.

Romanii foloseau mari cantități de plumb la conductele de apă ce alimentau Roma, din care unele mai există și astăzi. Din acest motiv, lor nu le era suficient plumbul venit din Cipru și Rhodos, și exploatau masiv minele de plumb de la Sierra Morena, din Spania. Pe vremea împăratului Titus (79—81) se foloseau la aceste mine 40 000 de sclavi, care lucrau sub paza legiunilor romane. La conductele de apă de la Roma se folosea un aliaj făcut din două părți plumb și o parte cositor. Romanii mai foloseau plumb la confecționarea de statuete, amulete, insigne și ca greu.

tăți la afundarea în apă a undițelor de pescuit. Romanii aduceau plumb și din Britania, deodată cu cositorul, și le foloseau la fabricarea conductelor de apă.

Nevoile mari de plumb ale romanilor se pot aprecia și din faptul că justiția lor condamnă pe răufăcători la muncă în minele de plumb. Plumbul era deci un material solicitat, care, pentru cei care-l posedau, era aducător de bogăție. De aceea, se menționează că Himilca, soția lui Hanibal, i-a adus acestuia, ca zestre, minele de plumb și argint din Linares, care astăzi sînt cunoscute sub numele Palazuelos.

Dar plumbul nu era numai un metal cunoscut în Europa, Asia și Africa. În America de sud, în Peru și Guatemala — au fost găsite mici obiecte de plumb care provin din epoca precolumbiană.

Originea denumirii plumbului nu este elucidată. Unii susțin că latinescul *plumbum* ar proveni de la grecescul *plumbus*. Arabii numeau plumbul „usrub” (cositorul era numit *qaşdir*). Dacă în limbile romanice s-a păstrat cuvîntul plumb, termenul englez *lead* și cel german *blei* sînt de origine necunoscută.

Geber arăta că plumbul este un corp metalic, iar alchimistii considerau că el este sub influența planetei Saturn, nume sub care se găsește și în unele scrieri alchimice.

Mai tîrziu, plumbul intră în industria de armament, iar Gutenberg, prin inventarea tiparului, îi dă un rol superior în răspîndirea științei și culturii, fapte ce aveau să stimuleze extrem de mult extragerea acestui metal. În tipografia se folosește, de fapt, nu plumb curat, ci un aliaj din plumb, cositor și stibiu, numit plumb dur.

Dar plumbul, deși cunoscut de milenii, abia în anul 1915 — datorită lui Lambert și Cullis — a putut fi obținut în stare pură. S-a constatat că plumbul pur nu este cenușiu, cum îl cunoaștem cu toții, ci alb și strălucitor ca argintul. Culoarea cenușie de la suprafață este din cauză că la aer el se oxidează cu mare ușurință, acoperindu-se cu un strat foarte subțire de  $Pb_2O$  (protoxid de plumb) care oprește apoi oxidarea mai departe. Așadar, plumbul ar putea fi considerat ca element chimic numai din anul 1915, dată cînd a fost obținut în stare pură.



Astăzi producția mondială la plumb este de aproape 4 milioane tone pe an, principalele țări producătoare fiind U.R.S.S., Australia, Canada și S.U.A. În Statele Unite ale Americii există și un oraș al plumbului (Leadville), iar Detroitul este întemeiat de un francez, Mothe Cadillac, care era proprietarul minelor de plumb din acel oraș.

## MERCURUL

Face parte și el din grupa celor 7 metale cunoscute în lumea antică, însă în vreme ce unii compuși ai mercurului ( $\text{HgO}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) erau cunoscuți cu aproximativ un mileniu î.e.n., mercurul sub formă metalică apare numai cu 300 ani înaintea erei noastre. Unele surse arată că și acest metal ar fi fost cunoscut în vechiul Egipt, în anii 1500—1300 î.e.n.

Teofrast, în *Tratatul pietrelor*, din secolul al II-lea î.e.n., menționează *cinnaburus* (cinabru) — sulfura de mercur —, care se folosea la prepararea cunoscutei vopsele roșii. Teofrast mai menționează și „argintul lichid” sub numele „chutos argyros” și care se obține prin prăjirea cinabrului (sulfura de mercur) cu oțet în vase de cupru.

Dioscoride arată și el cum se obținea mercurul din cinabru și-l numește „hydor argyros”, care trece în limba latină ca *hydrargyrum*, denumire care se păstrează și astăzi, în special în domeniul farmaceutic și de la care s-a format și simbolul acestui element, Hg. Numele de mercur apare mult mai târziu și a fost dat de alchimiști după numele zeului Mercur, care era echivalent cu zeul Hermes la egipteni, considerat fondatorul chimiei: Hermes Trismegiste.

Alchimistul chinez Ko Hung (281—361) menționează și el obținerea mercurului din cinabru. Pliniu (23—79) care făcuse o diferențiere justă între plumb și cositor se ocupă și de mercur, și în legătură cu acesta face o mare greșală care avea să mărească confuzia alchimiștilor de mai târziu. El face o deosebire între mercurul care se obține din cinabru încălzit puternic cu cărbune în vase de fier (*argentum vivum*) și cel care se obține prin pulverizarea cu oțet a

cinabrului încălzit, în vase de cupru (hydrargyrum, argint lichid) cînd de fapt atît argintul viu, cît și argintul lichid erau identice : mercurul de astăzi. Pliniu mai confunda (probabil din cauza culorii) cinabrul cu miniul. Dar Pliniu face o remarcă, de astă dată justă și importantă, că metalele (argint, cupru) plutesc pe mercur apoi se dizolvă în el și dau aliaje pe care noi le numim „amalgame“, după Al-Mulagham, ce înseamnă amestec.

Intrat pe miinile alchimiştilor, acest metal lichid, mereu mişcător și cu luciu de argint, produce asupra acestora o fascinație deosebită. Într-adevăr, toate metalele afară de aur pluteau pe mercur, fiind deci mai ușoare decît acesta și toate — cu excepția fierului și apoi a platinei — dispăreau în mercur, fiind dizolvate de el. Suficiente elemente pentru ca acest metal de o mobilitate uimitoare („argint viu“), de o toxicitate deosebită să fie considerat plin de mistere și să ridice semne de întrebare. Iată de ce, în cărțile de alchimie, mercurul este denumit sub cele mai bizare expresii : „otravă“, „apă permanentă“, „dragonul“ etc. și este considerat între celelalte metale ca șarpele între animale.

Alchimistul Albertus Magnus considera mercurul fie ca argint imperfect, fie ca un „pămînt“ intermediar între metalele vulgare și cele nobile. Mercurul devine apoi în concepția alchimiştilor ca „Mater metallorum“, adică un fel de materie primordială a tuturor metalelor, un constituant indispensabil al metalelor. Mai tîrziu se credea că toate metalele sînt constituite din mercur și sulf. Această falsă credință a durat sufe de ani.

Mercurul rămîne în continuare o preocupare importantă a alchimiştilor și apoi a chimiştilor și fizicienilor. Basil Valentin (secolul al XV-lea) arată cum din mercur, cu sare și vitriol, se obține *mercuris sublimatus*. Acidul clorhidric ce rezultă din acid sulfuric și sare se combină cu mercurul și dă acest „mercurius sublimatus“, puternica otravă cunoscută astăzi sub denumirea de sublimat corosiv ( $\text{HgCl}_2$ ). Paracelsius (secolul al XVI-lea) arată cum prin descompunerea azotatului de mercur se obține oxid roșu de mercur. Tot Paracelsius face și deosebirea dintre



cele două cloruri de mercur: calomelul ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) și sublimatul ( $\text{HgCl}_2$ ).

În 1643, mercurul începe să fie folosit în aparatura științifică de E. Torricelli (elevul lui Galilei), care construiește barometrul cu mercur, iar în 1714, G. Fahrenheit confecționează primul termometru cu mercur.

De mercur se ocupă și Libavius (1606), Brandt (1735), Maquer (1775), iar A. L. Lavoisier îi stabilește calitatea de element chimic.

Proprietatea mercurului de a se alia cu ușurință cu aurul și argintul era cunoscută din Antichitate și folosită la extragerea acestor metale. Mercurul metalic se recupera cu ușurință din aceste amalgame, prin încălzire și se folosea din nou. Procedul amalgamării se folosea apoi — înainte de descoperirea electrolizei — la aurirea și argintarea obiectelor făcute din metale comune.

După descoperirea Americii, spaniolii, pentru a mări producția de aur și argint, la început aduc mercur din Spania, ca să poată folosi metoda amalgamării la extracția acestor metale prețioase. În 1567, Cortés observă la niște indigeni o vopsea roșie și dându-și seama că era făcută din cinabru se interesează de proveniența acesteia și astfel ajunge la Guancavelica, în Peru, unde într-adevăr găsește căutatul minereu de mercur. Evident, începe exploatarea, iar transporturile de mercur din Spania spre America încetează. În 1570, Fernandez Velasco introduce metoda amalgamării, care se aplică în Mexic și în Peru.

Statele Unite ajung și ele producătoare de mercur. Aceasta se datorează în primul rând căpitanului Anores Castillero din armata mexicană, care studiasse chimia și metalurgia și care descoperise în California un mineral cu un conținut de 35,5%  $\text{Hg}$ . Era cinabru curat.

Multă vreme s-a considerat că mercurul este permanent lichid și că nu se poate solidifica. Solidificarea lui s-a făcut pe cale naturală, în 1759, în Rusia, într-o iarnă extrem de friguroasă, când temperatura dintr-un laborator al lui Lomonosov din Moscova scăzuse la  $-40^\circ\text{C}$ . (Într-adevăr, acest metal se solidifică la  $-38,9^\circ\text{C}$ ). Când vestea solidificării mercurului este transmisă de chimiștii ruși în Europa occidentală, ea a fost considerată ca o mare surpriză. Unii o considerau de necrezut, deși A. Braun și

M. Lomonosov făcuseră și o comunicare științifică la Academia din Petrograd. Mercurul solidificat este asemănător plumbului, se poate tăia cu cuțitul.

Mercurul, la început, avea utilizări mici la confecționarea de barometre și termometre sau în laboratoare la culegerea gazelor (Priestley, Cavendish) peste mercur în loc de apă (care le dizolvă parțial). Se trece apoi la fabricarea oglinzilor, a unor medicamente (calomelul), în dentistică și mai ales la fabricarea explozivilor (fulminat de mercur). Astăzi mercurul este considerat ca un metal strategic.

Zăcămintele principale din care romanii extrăgeau mercur erau la Sisapo, în Spania și la Monte Amiata în Italia. La ocuparea Spaniei de către arabi, aceștia găsesc exploatarea de la Sisapo unde continuă lucrările, dar schimbă denumirea localității în Almaden (care se păstrează și astăzi) și extind extragerea acestui metal la Grenada și Ovideo.

Exploatarea mercurului din aceste mine din Spania și Italia se continuă și astăzi, făcând din aceste țări (împreună cu U.R.S.S.) principalele producătoare ale lumii.

## FIERUL

Spre deosebire de aur și argint, care se găseau în natură și în stare nativă, fierul nu era răspândit decât sub formă de combinații și în special ca sulfură și oxizi. Extragerea fierului din minereurile sale însemna un pas important de progres. Apariția fierului metalic schimbă oarecum ideea pe care o aveau anticii despre metale, care posedau luciu metalic și colorație vie, în vreme ce fierul era lipsit de aceste calități.

Fierul, prin ușurința de a se prelucra la cald și duritatea deosebită a obiectelor confecționate din el, de la cuțit și arme, la vase și pluguri, se impune rapid și este explicabil de ce înlocuiește treptat bronzul, în special în Egipt, Asia Mică și Grecia.

Apariția fierului în Egiptul antic este controversată. Unii menționează anul 2000 î.e.n., dar în piramide s-au

găsit și unele obiecte din fier care atestă o vechime de 4000 ani î.e.n. În mormântul faraonului Tutankhamon s-a găsit o lamă de cuțit care analizată a arătat originea ei meteorică. Fierul meteoric conține, în general, 90% fier și 8% nichel (restul fiind alte impurități și în special cobalt).

Înainte cu 1000 de ani de era noastră, la construirea templului lui Solomon de la Ierusalim s-au folosit 2 500 tone de fier, fapt ce arată că în această perioadă el se producea în cantități mari.

Regele statului caldeo-babilonean, Nabucodonosor II (605—562 î.e.n.), în anul 604 î.e.n., cînd a cucerit Siria și Palestina, a luat din Damasc în captivitate și 1 000 de potcovari. Damascul devenise renumit prin meșterii care prelucrau fierul, făcînd, în special, arcuri din oțel.

Tot cam cu 1000 ani înaintea erei noastre, și în India se producea fier, nu însă și oțel. Acesta din urmă venea pe mare, din Oman și Yemen. Etruscii îl cunoșteau cu 700 de ani înaintea erei noastre, iar cu cinci secole înaintea erei noastre fierul apare în China și la celți.

În anul 50 î.e.n., cînd Iuliu Cezar invadează Marea Britanie de azi, găsește fier forjat care avea aceeași valoare ca și aurul (din cauză că fabricarea lui nu era cunoscută în Anglia și provenea din import). Mai tirziu, Anglia devine mare exportatoare de fier și oțel.

Fierul și diferitele obiecte fabricate din el a preocupat pe istoricii și literații Antichității, ca și aurul. Astfel, referințe despre fier se găsesc din belșug la grecii vechi, de la Homer în *Iliada* și *Odiseea*, la Eschil, care considera că patria fierului este Caucazul (regiunea Chalybeans), apoi la romanii Vergiliu, Ovidiu, Horațiu, Lucrețiu, Pliniu, Tit Liviu etc.

În India, la Delhi, există o coloană de fier înaltă de peste 6 m. cu o greutate de aproape 6 t. Ea a fost lucrată în anul 415 de către Kumaragupta în cinstea tatălui său. Această coloană nu este atinsă de rugină nici astăzi, după 15 secole. Pe lângă semnele de întrebare cum a putut fi prelucrat atunci un bloc atît de mare de fier se mai adaugă și secretul rezistenței sale deosebite față de agenții de oxidare atmosferici. Analiza chimică a arătat o compoziție de 99,72% fier și 0,28% carbon. Nici o altă impuritate.

În unele regiuni ale lumii, cum sînt insulele Pacificului de sud și în țările din interiorul Africii, trecerea de la epoca de piatră la cea de fier s-a făcut direct, căci nu există cupru și cositor și deci nu se putea cunoaște bronzul.

După descoperirea Americii se constată că băștinașii acestui continent, aztecii din Mexic și incașii din Peru, aveau mici obiecte din fier, pe care-l considerau mai scump decît aurul. Cînd H. Cortés, acest cuceritor sîngeros care distruge imperiul aztec și cucerește Mexicul (1521), întrebă pe localnici de unde au fierul din care-și făceau cuțitele, aceștia arătau spre cer. Într-adevăr, acest fier nu era de origine terestră, ci meteorică. Băștinașii din America precolumbiană nu știau să extragă fierul din minereuri.

Cuvîntul sumerian *an-bar*, cel mai vechi cuvînt care definea fierul, însemna „cer și foc” sau „metal ceresc” ceea ce arată originea lui meteorică. În *Vechiul testament*, fierul este menționat sub numele *barzil*, provenit probabil de la vechii asirieni unde se numea *barza*, iar Berzelaios însemna „omul de fier”. (Curios că peste două milenii chimistul suedez Berzelius stabilește masa atomică a fierului.)

*Coranul* lui Mahomed menționează și el fierul.

În Siberia, fierarii erau considerați magicieni și se numeau buriati. Indigenii din Borneo erau convinși că abilitatea fierarilor se datora demonilor, iar în Africa se credea că fierarii au violat o interdicție a zeilor și astfel nu este de mirare că în credința anticilor, Prometeu, care a adus focul din cer, a fost întemnițat, căci el a încălcat o prohibiție sacră.

În Tanganika, China și India veche se sacrificau găini pentru ca sîngele lor să ajute la topirea metalului. Și miturile grecești fac astfel de mențiuni. De aceea, și denumirea de ocru roșu ar arăta sacrificiul de sînge făcut la obținerea lui. Fierul era simbolizat de Marte, zeul războiului, probabil din cauza armelor de fier cu care se duceau războaiele.

Alchimistii asemănau fierul cu planeta Marte, iar Geber scria : „Marte sau fierul este un metal foarte livid, puțin roșu”.

În anul 1350 apare, în mod sporadic, în Germania, iar peste un secol se dezvoltă în Anglia cuptorul înalt care avea să transforme fundamental industria fierului. Extinderea acestui cuptor este generalizat în Europa prin anul 1500, deci în anii în care Cristofor Columb făcea istoricele sale expediții în America.

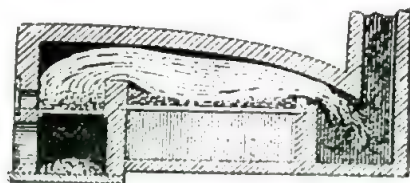
În aceste cuptoare de dimensiuni mari și înalte de pînă la 28 m. prin partea de sus se introducea mangal, minereu de fier și un fondant, iar prin partea de jos se introducea aer încălzit la 900°C. Apoi, prin arderea carbonului, se ajungea la temperatura de 2 000°C. Oxidul de fier este astfel redus la fontă, care curge în afara cuptorului, în diferite forme. Deci nu rezultă fier, ci fontă. Este știut că fierul la cald are proprietatea de a se combina cu ușurință cu carbonul și cînd procentul de carbon înglobat în fier este de aproximativ 3%, el se transformă în fontă. Aceasta se topește mai ușor decît fierul, iar după răcire este casantă. Se poate însă turna cu ușurință în forme pentru obiectele care pot fi folosite ca atare.

În Anglia, industria siderurgică se dezvoltă rapid și ea necesită un consum mare de mangal, care a dus în scurtă vreme la reducerea masivă a pădurilor țării (în final, Anglia ajunsese să importe mangal). Dar Anglia era foarte bogată în cărbuni de pămînt și încă de calitate superioară. Era normal să se încerce trecerea de la mangal la huilă. În anul 1618, D. Dudley face primele încercări serioase. Dar folosirea huilei nu dă rezultate. La cald huila se înmuia și elibera substanțe gudronate din care unele sînt lichide. Acest amestec făcea imposibilă trecerea aerului și, în final, se ajungea la stingerea focului.

Trece mai bine de un secol, pînă în 1735, cînd Abraham Darby începe să studieze serios această problemă extrem de importantă pentru dezvoltarea industriei siderurgice engleze. El își dă seama de eșecurile încercărilor lui Dudley și îndepărtează din huilă partea volatilă și lichidă, realizînd cocsul, care avea și porozitate și duritate, și putea astfel suporta greutatea minereului de fier. Deci mangalul se putea înlocui în bune condiții cu cocsul. Este deci normal că utilizarea cocsului se extinde rapid. În 1828, J. B. Nelson (1752—1865) adusese importante îmbunătă-

țiri cuptorului înalt și astfel producția de fontă se putea dezvolta cu pași repezi.

Dar, în vreme ce fierul și oțelul sub influența căldurii se înmoaie încet și pot fi bătute la ciocan, fonta nu poate fi forjată. La cald, fonta trece direct în fază lichidă. Oțelul



Cuptorul de pudlaj.

are o calitate și mai importantă. Poate fi forjat și apoi prin călire i se conferă o duritate deosebită.

Antichitatea nu a cunoscut fonta, căci atunci nu s-au putut realiza temperaturi destul de ridicate. Prin inventarea fontei, metalurgia fierului se transformă în industrie grea. Totuși, fonta avea puține întrebuințări. Ea trebuia transformată în fier și oțel. Trecerea de la fontă la fier se făcea prin afinaj, la un foc foarte puternic de forjă și cu un curent de aer care arde carbonul conținut și-i reduce conținutul de la 2,3% la 0,5% C, deci fonta devine oțel.

Cuptoarele înalte sînt în atenția tuturor specialiștilor, în vederea aducerii de îmbunătățiri. Astfel, nu se mai lasă să se piardă gazul care rezultă prin arderea cărbunelui, deoarece este un gaz combustibil, avînd în compoziția sa 23—34% CO. Prin arderea sa se încălzește aerul care se insuflă în cuptor, invenție datorată inginerului Fabre du Faur din Württemberg (1830).

Întrebuințarea cocsului începe să înregistreze succese deosebite abia după anul 1800. În acest an se foloseau 8 t cocs pentru a se obține 1 t fontă, în 1850 erau suficiente numai 3 t cocs pentru a se obține 1 t fontă, iar în 1900 se ajunsese la 1 t cocs, la 1 t fontă. Progresele erau într-adevăr importante, fapt ce a făcut pe W.M. Johnson să spună, în 1914, cu toată convingerea: „Cuptorul înalt este cel mai eficient instrument metalurgic ce există“.



Spre sfârșitul secolului al XVIII-lea apar marile invenții care aveau să schimbe viața patriarhală cu o revoluție industrială de mari proporții. Este vorba de anii 1780—1785, când J. Watt (1736—1819) inventează mașina cu abur și apoi G. Stephenson (1781—1848) locomotiva. Watt va folosi, la mașina cu abur, cazanul de fontă, căci nu se cunoștea prelucrarea oțelului pentru construirea de instalații de astfel de dimensiuni. De aceea și mașinile cu abur de la început aveau putere mică. Locomotiva însemna căi ferate, deci mijloace noi de transport care să lege orașele unele de altele, iar apoi vaporul care, tot pe bază de mașini din fier, avea să lege țări și continente între ele. Astfel, nevoia de fier și oțel devine la fel de presantă cum astăzi este problema găsirii de noi surse de energie care să înlocuiască petrolul tot mai scump și cu rezerve limitate.

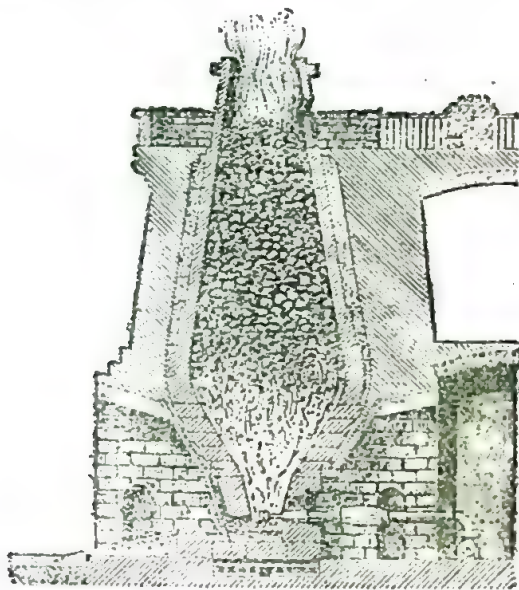
Într-adevăr, căile ferate încep să brăzdeze Europa, apoi America și celelalte continente. Dar pentru fiecare kilometru de cale ferată era nevoie de 100 t fier, subliniem de fier, nu de fontă. În fața acestor nevoi, o mulțime de energii creatoare în domeniile tehnicii, chimiei și metalurgiei se concentrează pentru a asigura nevoile de fier și oțel, materialele prin care avea să se dezvolte civilizația industrială a lumii moderne.

Primul om de știință care se ocupă de fabricarea oțelului este fizicianul și naturalistul francez R. A. Réaumur (1683—1757), inventatorul termometrului cu alcool și a scării termometrice care-i poartă numele. Réaumur arată pentru prima dată în mod științific că proprietățile oțelului se datorează procentului de carbon pe care-l conține. Mai mult, Réaumur arată că fonta se poate transforma în oțel, încălzind-o cu oxid de fier. Topind împreună, în anumite proporții, fontă cu fier se obține, de asemenea, oțel. Aceste observații foarte importante au stimulat extrem de mult progresul siderurgiei, ducând mai târziu la procedeul de pudlaj și apoi la procedeul Martin.

Réaumur inventează și un procedeu de fabricat oțel prin cimentare, încorporând în fier mici cantități de carbon (0,5—1,5%). Această metodă se industrializează însă târziu, în Germania, în 1821. Inconvenientul era că rezulta un oțel cu compoziție neuniformă și necesita consum mare

de calorii : șarja trebuia ținută 8 zile la temperatura de  $1\,000^{\circ}\text{C}$ .

Dar problema de bază, transformarea fontei în fier și oțel, printr-un procedeu industrial rămânea încă nerezolvată. În anul 1783, Herny Cort (1740—1800) reia unele in-



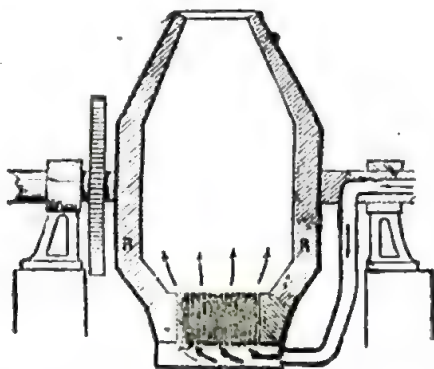
Cuptorul înalt pentru fabricarea fontei.

cercări nereușite ale lui T. Crange și G. Crange din 1776 și construiește un cuptor asemănător cu cel de extragere a cuprului. Reușește să realizeze procedeul pudlajului cu ajutorul căruia se putea transforma fonta în fier. Prin acest procedeu, fonta topită nu trebuia să mai fie în contact cu cărbunele și prin amestecarea ei în aer se elimina carbonul conținut. Procedeul este brevetat în 1784, an în care Cort introduce și laminorul în metalurgie. Este anul în care Anglia pierde coloniile sale din America. Cu această ocazie, lordul Sheffield declara : „Cort ne va aduce mai mult folos decât cele 13 colonii (cele 13 state americane, n.n.), căci ne va face prima țară din lume în

comerțul de fier și în navigație“. Într-adevăr, Cort a contribuit la creșterea puterii industriale a Angliei. Timp de o jumătate de secol, Anglia a exploatat singură procedeul secret al lui Cort, dar marele inventator, nu spre gloria Angliei, moare sărac, în mare mizerie.

În anul 1811 își face intrarea în industria oțelului F. Krupp (1787—1826), care realizează așa-numitul „oțel de creuzet“ și pune bazele uzinelor care-i poartă și astăzi numele și care s-au făcut cunoscute mai târziu în special prin fabricarea de tunuri.

La mijlocul secolului trecut, englezul Henry Bessemer (1813—1898) se ocupa serios de fabricarea tunurilor. Gurile de tun se fabricau din bronz, iar Bessemer studia posibilitatea să se înlocuiască cu oțel, care este mult mai rezistent. Era nevoie în primul rând de un procedeu nou și eficient pentru fabricat oțel. În 1853, experiențele făcute îl încurajează. Își construiește un convertizor în formă de pară, (care-i poartă numele) și când masa de fontă este topită, insuflă un curent de aer, care „arde“ impuritățile de siliciu, apoi excesul de carbon și astfel fonta se transformă în oțel.



Convertizorul Bessemer pentru fabricarea oțelului.

În vreme ce prin procedeul pudlaj o șarjă de 3 000 kg oțel necesita 24 de ore, prin'noul procedeu erau suficiente 15 minute. Convertizorul lui Bessemer era căptușit cu cărămizi refractare de silice rezistentă la temperaturile

ridicate la care ducea introducerea aerului în fonta topită.

După ce Bessemer își lansează „procedeul de fabricare a oțelului fără combustibil“, G. de Avenel a descris importanța acestuia astfel :

„La prima vedere este paradoxal că aerul rece, pătrunzind în fonta topită, poate să mărească încă temperatura. Cum se întâmplă întotdeauna în asemenea cazuri, teoria științifică a procedeeului nu a fost făcută decât după practică. Această tatonare a fost costisitoare, dar inventatorul Bessemer era bogat. Înainte de a reuși, el a cheltuit 7 milioane lire în experiențe — toată moștenirea sa și pe aceea a fratelui său, care s-a asociat cu el“.

Din 1855, acest procedeu se putea aplica industrial, dar Bessemer mai trebuia să lupte 10 ani pentru a face să-i fie acceptat procedeul. H. Bessemer era puternic susținut de împăratul Franței, Napoleon al III-lea (1808—1873), care îi puse la dispoziție atelierele statului și fonduri. Astfel, primul convertizor a fost instalat în Franța, în anul 1859, la Saint Sevrin (Dordogne).

Greutăți se iveau însă mereu. Bessemer constată că fierul rezultat este căsant. Bănuind că această deficiență este cauzată de prezența oxizilor dizolvați, adaugă mangan (7 kg la 1 000 kg fontă) și reușește să elimine într-un mod simplu și acest inconvenient.

Dar procedeul lui Bessemer, foarte important în progresul industriei siderurgice, nu se putea aplica în Franța, deoarece minereul de fier din Alsacia și Lorena conținea fosfor, care nu putea fi îndepărtat, iar oțelul fabricat era de proastă calitate. Iată că acum a apărut o nouă problemă, deosebit de importantă pentru producerea oțelului căci pe plan mondial minereul de fier cu conținut de fosfor reprezenta 90% „.

Între anii 1830—40 s-au făcut o serie de încercări și analize, dar nu se putea obține îndepărtarea fosforului. Și astfel, în convertizorul Bessemer nu se puteau folosi decât fonte din minereuri de Suedia, Spania, Anglia, care nu conțineau fosfor. Abia în anul 1879 s-a reușit să fie depășit și acest nou inconvenient.

În anul 1873, pe scena cercetărilor siderurgice apare un tânăr englez de 28 de ani, care avea funcția de ajutor de

notar. Thomas Sidney Gilchrist (1850—1885), pasionat de progresul industriei fierului. El studiază dificultățile ce le mai avea în fața această industrie și dîndu-și seama că sînt de rezolvat probleme de chimie, face apel la vărul său, chimistul Percy Charlyle Gilchrist (1851—1935). Analizînd insuccesele procedului Bessemer cînd se folosea fonta fosforată, ei constată că dacă se amestecă cu var, în anumite proporții, rezultă oțel de calitate bună. Aceste observații îi conduc la captușirea cuptoarelor Bessemer cu cărămizi de dolomită și astfel imensele zăcăminte de minereu de fier din Franța puteau fi folosite la obținerea de oțel de bună calitate. Fosforul conținut în fontă era absorbit în captușeala bazică, iar la schimbarea captușelii rămînea „zgura Thomas”, important îngrășămint cu fosfor, care putea fi folosit în agricultură. La o tonă de oțel rezultau circa 250 kg zgură.

Aflînd de această importantă descoperire, industriașul francez cu nume german Eugen Schneider (1805—1875) merge la Londra să cumpere brevetul lui Thomas Gilchrist, dar acest brevet fusese vîndut cu 24 de ore înainte pentru Franța de nord lui M. Tasquin cu 1 250 franci. Schneider plăti 25 000 de franci ca să poată folosi acest procedeu în uzinele sale, dar apoi fu nevoit să mai plătească încă 800 000 franci lui Tasquin pentru drepturile lui (pe care el le cumpăraseră cu 1 250 franci). Proporțiile bătăliei pentru concurență și supremație în marea industrie începeau să se profileze.

Thomas devenise bogat. Numai din Germania încasă 3 milioane franci, dar nu are posibilitatea să se bucure căci moare bolnav de plămîni la 35 de ani. Vărul său, Percy Carlyle Gilchrist trăiește în schimb 84 de ani (pînă în 1935) și se bucură din plin de roadele descoperirii lor.

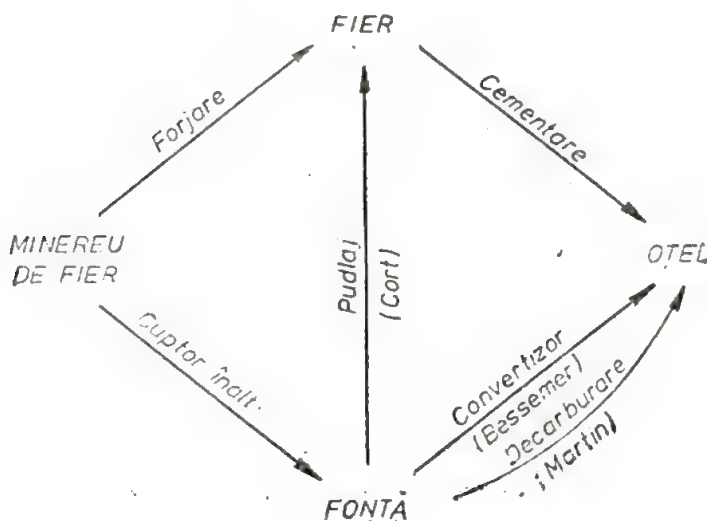
Astăzi, pe lingă căi ferate, locomotive, vagoane și vapoare, fierul și oțelul au creat posibilitatea inventării motorului cu explozie și în final a automobilului și avionului. Dacă mai adăugăm mecanizarea agriculturii și variatele mașini din fabrici și uzine, care toate au la bază fier și oțel, înțelegem mai ușor de ce epoca fierului începută după cea a bronzului este și astăzi de o importanță considerabilă.



În prezent, producția mondială de fier depășește cu mult pe cea a tuturor celorlalte metale împreună. Lumea produce anual 748 mil. t oțel, iar pe primele trei locuri se găsesc (după cifrele din 1979) U.R.S.S. cu 141 milioane tone, S.U.A. și Japonia, fiecare cu peste 100 milioane tone. Aceste trei țări produc singure aproape cît tot restul lumii laolaltă.

În 1864, inginerul francez Pierre Martin (1824—1915) inventează procedeul de fabricare a oțelului prin decarburaarea incompletă a fontei. Inspirat de procedeul de recuperare a căldurii, imaginat cu un an înainte de englezul William Siemens (1823—1883), el realizează cuptorul „Martin-Siemens” pentru fabricarea oțelului ieftin.

Simplificată mult, extragerea fierului din minereul ce-l conține și legătura acestora cu fonta și oțelul pot fi schematizate astfel :





## SULFUL

Faptul că sulful era cunoscut din cea mai veche antichitate se datorește, desigur, în primul rînd faptului că el se găsește, în general, sub formă nativă. Proprietatea sa de a arde cu ușurință, dînd bioxidul de sulf (gaz sufocant întrebuintat la dezinsecții), a atras atenția omului încă din vechiul Egipt și apoi la celelalte popoare din jurul Mediteranei.

Chiar denumirea latină a sulfului, „sulphurium”, provine după opiniile specialiștilor de la cuvîntul sanscrit „sulvari” care înseamnă „inamicul cuprului”, deoarece cuprul încălzit cu sulf se transformă din roșietic și lucios în sulfură de cupru neagră. Indienii cunoșteau cu 2—3 000 de ani înaintea erei noastre faptul că cuprul poate fi „distrus” cu sulf.

Homer, cu 900 de ani înaintea erei noastre, menționează atît în *Iliada*, cît și în *Odiseea*, arderea sulfului pentru fumigări la dezinsecții. Bioxidul de sulf se mai întrebuinta la înălbirea unor țesături.

În textele asiriene care s-au găsit în biblioteca lui Assurbanipal din Ninive (668—626 î.e.n.) rezultă că sulful se obținea atunci din apele izvoarelor fierbinți de pe malul Tigrului.

În *Biblie* este menționat sulful în sensul că orașele Sodoma și Gomora ar fi fost nimicite de o ploaie de sulf, provocată probabil de o erupție vulcanică. Pliniu arată că dacă se arde sulf la întuneric, flacăra sa lividă transmite pe fețele asistenților paloarea morții. Dioscoride citează sulful ca remediu în bolile de piele.

Alchimiștii arabi numeau sulful „kibrit” și susțineau că metalele (toate metalele) sînt formate din kibrit (sulf) sau „zibak” (sulf și mercur). Această teorie avea să fie reluată mai tîrziu de Becher și Stahl, la baza teoriei flogistice.

Sulful era privit ca unul din „elementele” metalelor, de unde și adagiul : „Omnia metala ex sulphure et argento vivo constitut”. Se cuprindea în termenul general de sulf o întreagă grupă de substanțe diferite, dar cu proprietatea de a arde. În această perioadă se considerau toate corpurile combustibile ca o condensare a materiei focului, sulful

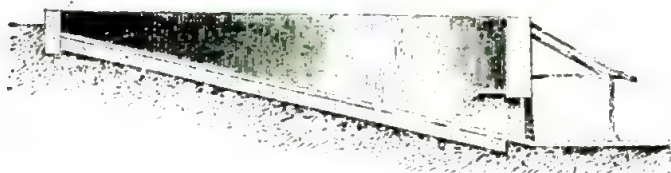
fiind un „principiu al focului“. Din acest motiv, proprietățile sulfului și a altor combinații ale sale ( $\text{SO}_2$ ) au fost mult cercetate în Evul mediu și au rămas multe scrieri în legătură cu aceste lucrări.

Apariația prafului de pușcă, al cărui descoperitor este considerat de cei mai mulți călugărul Roger Bacon (1210—1292), care l-ar fi obținut pe baza unor rețete alchimice arabe, găsite la Paris în timpul celor zece ani cât a stat în capitala Franței, dă o nouă importanță sulfului. Rețeta acestui praf de pușcă era inițial 75 părți azotaț de potasiu, 12 părți sulf și 13 părți cărbune. Mai târziu, azotatul de potasiu a fost înlocuit cu clorat de potasiu.

În 1772, Lavoisier, după studiile făcute asupra combustiei, arată că sulful este un element chimic.

Adevărata importanță a sulfului apare însă prin întrebuintarea sa la fabricarea acidului sulfuric, cel mai important dintre acizii pe care-i folosește industria chimică.

După cum rezultă dintr-o scriere din secolul al XIII-lea, care se referă la alchimistul Abu Musa Djabir al-Sufi (Geber), în jurul anului 800 arabii cunoșteau acidul sulfuric, iar în anul 1460, Basilius Valentinus îl obține prin arderea sulfului cu salpetru, spre deosebire de alți alchimisti care îl preparau prin distilarea alaunului incomplet deshidratat.



Instalația veche „calcaroni“ pentru extragerea sulfului din mineral prin topire.

Vechile exploatări de sulf din Italia, unde sulful se găsește la suprafața pământului, necombinat, ci numai amestecat cu pământ (în special silice și piatră de var), numite încă de pe vremea romanilor, „calcaroni“, nu mai erau suficiente. De altfel, acest procedeu era și neecono-

mic, căci o parte din sulf se folosea (din lipsă de lemn) drept combustibil pentru a topi cealaltă parte, care apoi se separa ca sulf curat. Dacă în anul 1859, E. D. Drake, căutînd la Titusville (în S.U.A.) zăcăminte de sare a descoperit țiței, un deceniu mai tirziu (1878), căutîndu-se petrol în Luisiana s-au descoperit zăcăminte enorme de sulf. Dar spre deosebire de cele din Sicilia — unde sulful se găsește la suprafața pămîntului —, cele din Luisiana și apoi cele din Texas și New Gulf se găsesc la o adîncime de 150—200 m. Exploatarea sulfului prin săpare, ca în mine, nu era posibilă din cauza gazelor toxice ce se degajau (hidrogen sulfurat) și care provocaseră moartea mai multor mineri.

În anul 1891, germanul Hermann Frash (1852—1914) plecat cu familia în S.U.A., în 1868, după ce studiasse rafinarea petrolului, a descoperit procedeul — care-i poartă numele — prin care cu ajutorul unor sonde se trimite în zăcămint abur sub presiune care topește sulful și-l aruncă afară, la suprafața pămîntului, unde se solidifică în stare aproape pură.

Datorită acestei descoperiri, sulful american o ia înaintea celui italian și asigură nevoile tot mai mari de sulf ale industriei de acid sulfuric. Astăzi S.U.A. produce jumătate din producția mondială de sulf (aproximativ 15 milioane t/an, din aproximativ 14 milioane t/an), iar Italia a dispărut de pe lista marilor producători.

După cel de-al doilea război mondial, exploatarea petrolului și a gazelor naturale s-a dezvoltat foarte mult. În vreme ce în țara noastră gazul metan este de o puritate de peste 99,5%, în Franța s-au descoperit, în regiunea Lacq, gaze care nu puteau fi folosite în întrebuințări casnice din cauza mirosului neplăcut. Conțineau peste 15% hidrogen sulfurat. Era necesară o purificare dificilă. După studii făcute s-a reușit ca gazul metan să fie trimis purificat la consumatori, iar hidrogenul sulfurat să fie reținut și transformat în sulf. Astfel, Franța a ajuns să producă anual peste un milion de tone și să fie printre cele mai importante producătoare de sulf din lume.

Utilizările sulfului se extind mereu : de la fabricarea acidului sulfuric, care rămîne principală sa cerere, la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea unor medicamente

(sulfamide) și, mai ales, a unor coloranți și apoi la rafinarea petrolului, devenind una din materiile prime indispensabile industriei chimice moderne. Din acest motiv și producerea de sulf se extinde. Pe lângă extracția sulfurului nativ din pământ s-a trecut la separarea sa (sau a  $\text{SO}_2$ ) din minele care-l conțin și în special din pirite și calcopirite.

## CARBONUL

Cărbunele de pământ era cunoscut, în unele țări, din Antichitate. S-au găsit dovezi că era folosit în regiunea Caucazului și în China. Romanii au cunoscut și ei — în proporție mai mică — folosirea acestui combustibil, a cărei cenușă s-a găsit și într-un altar roman dezgropat la Bath, în Marea Britanie de astăzi. Se poate afirma că în Antichitate cărbunele a fost folosit numai în regiunile în care el se găsea la suprafața pământului, așa cum se întâmplă uneori. Cărbunele de lemn — mangalul — era curent folosit la prelucrarea metalelor, începând cu caldeenii și egiptenii.

Dar nici cărbunele de pământ, nici cel de lemn nu este carbonul, elementul chimic răspândit, prezent și în chimia minerală, dar indispensabil în toți compușii organici. Cărbunii de pământ conțin, în cantități mai mari sau mai mici, elementul carbon, pe lângă alte elemente sau combinații ale carbonului.

Între bogățiile pe care pământul le ascunde cu grijă deosebită se găsește și diamantul. Această piatră prețioasă este mai scumpă decât aurul sau platina. Din 4 t de rocă diamantiferă se obține abia un gram de diamant. Diamantul era cunoscut în vechea Indie cu două milenii înaintea erei noastre.

Încă din anul 1675, marele fizician englez I. Newton emite ipoteza că diamantul trebuie să ardă ca și cărbunele, dar nu și-a permis luxul să se convingă prin experiență de acest fapt. A trebuit să mai treacă vreme până ce alți chimiști, mai bogați, au făcut astfel de experiențe costisitoare.

Studiul științific al carbonului în general și al diamantului, în special, începe târziu. Chiar la sfârșitul secolului

al XVII-lea (probabil între 1694—95) unii membri ai „Academiei del Cimento” (Academia experiențelor) din Florența au constatat că diamantul nu se topește oricât ar fi încălzit, dar că în focarul unei oglinzi concave se aprinde și arde.

Meritul de a fi cercetat cel dintâi, în mod serios, acest element revine lui A. L. Lavoisier, care, în neastîmpărul geniului său, trece prin prisma analizei științifice toate elementele chimice ce se cunoșteau în epoca sa.

Astfel, în 1772 se ocupă de acțiunea focului asupra pietrelor prețioase și căutînd să verifice și ipoteza lui Newton face următoarea constatare: „diamantul prezintă o proprietate care lui îi este particulară, aceea de a arde în felul compuşilor combustibili și de a se risipi complet”. Dar genialul chimist francez nu se mulțumește cu acest rezultat. Constată că prin arderea diamantului rezultă un gaz care tulbura apa de var. Evident, era dioxidul de carbon pe care-l menționase înainte cu un secol și jumătate Van Helmont (1577—1644) sub denumirea de „gaz silvestru”, pe care J. Black (1726—1799) îl numise „aer fix” arătînd că este unul din componenții carbonaților calcini și căruia, în 1774, T. Bergman avea să-i găsească proprietăți acide.

Experiențele lui Lavoisier fac dovada că diamantul este cel mai curat dintre diferitele forme de cărbune (este elementul chimic carbon).

În 1797, chimistul englez S. Tennant (1761—1815) reia experiențele lui Lavoisier și ajunge la aceleași rezultate. În anul 1800, Mackenzie face un nou pas înainte în cunoașterea carbonului. El arată că în pămînt se mai găsește, în afară de diamant, încă un cărbune în formă cristalină, sub numele de grafit, care pînă atunci era confundat cu sulfura de molibden. Dar carbonul se găsește în pămînt și sub diferite forme amorfe de cărbuni de pămînt (antracit, huiă, lignit, turbă), alături de cele două forme cristaline: diamantul și grafitul.

În 1814, chimistul englez H. Davy (1778—1829) reia experiențele lui Lavoisier asupra diamantului și constată că arderea lui în oxigen se face fără a rezulta vapori de apă (ca în celelalte arderi) și nici reziduu solid, ci numai dioxid de carbon și conchide că diamantul este carbon ele-



mentar. În 1841, Dumas și Stass experimentează cu molifi-  
culoizitatea ce-i caracterizează, arderea diamantelor și  
arată că după combustia acestora rămâne un procent infim  
de cenușă, de 0,05—0,2%, care poate fi pus pe socoteala  
impurităților, și conchid că diamantul poate fi considerat  
carbon curat.

Dar diamantul își dezvăluie frumusețea strălucirii sale  
mai ales prin prelucrarea lui în brilliant, iar valoarea sa  
deosebită, mai mare decât a oricărui alt bun material, fas-  
cinează ca podoabă. În 1870 se descoperă în Africa de sud  
zăcămintele importante de diamante care dau negustorilor  
și aventurierilor mirajul îmbogățirii rapide. Și așa cum  
înainte cu 2—3 secole aurul a atras pe toți aventurierii  
spre regiunile aspre ale Americii, de astă dată, diamantul  
îi atrage spre căldurile Africii. Diamantul devine „la  
modă”. El reprezintă bogăție, lux, prestigiu.

Pentru chimiști însă, diamantul nu era decât o formă  
pură a unui element chimic, prea comun, carbonul și deci  
teoretic apărea posibilă realizarea acestei pietre scumpe  
pe cale artificială, în laborator, prin înobilarea cărbune-  
lui comun. Alchimiiștii s-au zbatut secole să obțină din  
metale comune aur și nu au reușit. Oare realizarea pe cale  
artificială a diamantului avea să fie o nouă himeră?  
Aceasta avea să se vadă curînd, căci dintre chimiștii care  
se ocupă să rezolve problema apare pe primul plan H. Moissan (1852—1907). El nu căuta celebritate prin aceste cer-  
cetări, căci o avea deja. Reușise în 1886 să izoleze fluorul,  
operațiune în care numeroși chimiști de mare prestigiu  
ca Gay-Lussac și Davy eșuaseră. Moissan face o serie în-  
treagă de experiențe cu diamante și constată că analize  
chimice de mare exactitate arată întotdeauna și mici urme  
de fier. El mai știa că diamantul, ca, de altfel, toate cele-  
lalte forme ale carbonului, nu se topește la cald, nu este  
volatil decât la temperatura arcului electric; nu se dizolvă  
în nici un fel de lichid, dar că este solubil în fier, cu care  
se combină și-l transformă în fontă. Era, de altfel, tocmai  
perioada cînd chimiștii și metalurgiștii căutau să rezolve  
relațiile dintre fier — fontă — oțel, așa cum s-a arătat la  
capitolul despre fier.



Moissan se gindește că nu ar fi exclus ca diamantul să se formeze prin cristalizarea cărbunelui obișnuit, în fier. Începe o serie întreagă de experiențe asupra solubilității cărbunelui în fier. Rezultatele nu par încurajatoare. Studiază solubilitatea cărbunelui în crom, nichel, aur, argint, siliciu. Într-adevăr, cărbunele se dizolvă puțin la temperaturi ridicate, dar, decepționat, constată că după răcire nu se obține diamantul căutat, ci cealaltă stare alotropică cristalină, grafitul. Moissan nu se dă bătut. El consideră că foarte probabil cauza insuccesului s-ar datora faptului că lucra la temperaturi prea joase. Folosește flacăra cu suflător de oxigen care realizează o temperatură de 2 000°C și fiindcă nici astfel nu ajunge la rezultate, recurge la arcul electric. Totuși, nu realizează diamant. Este convins că temperatura trebuie să fie și mai ridicată și în acest scop inventează cuptorul electric, construcție care avea să lăsa mai târziu un mare avânt cercetărilor chimice de laborator, dar mai ales aplicațiilor industriale. Chiar dacă Moissan s-ar fi oprit cu cercetările aici, știința și tehnica ar fi beneficiat suficient de pe urma inventării cuptorului electric. Dar Moissan continuă cercetările.

Cam în același timp, la Conon Diabolo căzuse un meteorit de mari proporții. Prima analiză chimică făcută de Mollard arătase că este un aliaj de fier și nichel. Chimistul francez C. Friedel (1832—1899) analizează însă mai atent meteoritul și găsește în el urme de diamant. Pămîntenii au luat astfel cunoștință că diamantul se găsește și în Cosmos. Moissan nu putea să nu dea importanța cuvenită acestui fapt și începe să creadă că diamantul din meteorit a luat naștere probabil la presiuni foarte mari. Cum să le realizeze în laborator? Trecuseră patru ani de cînd era absorbit de aceeași problemă și nici un rezultat. Trece din nou în revistă toate datele în legătură cu variația volumului diferitelor corpuri, cînd acestea își schimbă starea de agregare. Aproape toate corpurile cînd trec din starea lichidă în cea solidă își micșorează volumul, cu excepția apei, care, cînd îngheață, își mărește volumul. Fonta, care este un aliaj din fier cu carbon, se comportă ca gheața: adică își mărește și ea volumul cînd trece din stare lichidă în solidă. Lui Moissan îi vine ideea de a încălzi o cantitate mai mare de cărbune (evident, în absența aerului) în



fonta topită și apoi prin răcire bruscă fonta ar putea realiza acea puternică mărire de presiune în interiorul masei sale și ar face posibilă transformarea cărbunelui în diamant. Aplică această metodă folosindu-se de cuptorul electric pe care-l inventase și într-adevăr, în anul 1893, realizează diamantul artificial. Anii grei de muncă se încheie cu un succes strălucit, iar vilva produsă printre oamenii de știință a fost la fel de vie ca și panica ce a pătruns între industriași, între acționarii de mine din Africa și negustorii de diamante, care toți realizau beneficii considerabile.

Este adevărat că diamantele obținute de Moissan erau prea mici (de 1/2 milimetru) pentru a avea valoare comercială și erau mai scumpe decât cele naturale. Proprietarii de mine din Africa se liniștesc, încă nu este nici o teamă de o eventuală concurență. Cu timpul tehnologia producerii diamantelor artificiale s-a îmbunătățit și au fost produse diamante pentru utilizări industriale, în spe-

cial pentru foraje adinci, în optică și la tăierea materialelor foarte dure.

Chimia însă, și știința în general, s-a îmbogățit cu o nouă descoperire de mare importanță, realizată prin munca unui om de geniu al cărui nume strălucește în chimie ca și diamantul.

Fîlîndă am menționat de multe ori denumirea „cărbunelui de pămînt”, considerăm util a reaminti că după procentul de cărbune conținut se apreciază calitatea acestora. Astfel, antracitul conține carbon în proporție de circa 90% huila 75—85%, lignitul 50—60%. Celelalte impurități sînt, în special, hidrogen, oxigen, azot, sulf.

Cărbunele „curat” se întrebuițează în domeniile cele mai diverse. Becul electric al lui Edison avea filamentul din cărbune, iar în farmaceutica modernă cărbunele absorbant este bine cunoscut.

Cealaltă varietate de cărbune curat, grafitul, a fost tudiat întii de Scheele, care arată că este un cărbune mineral, dar care conține „aer fix” ( $\text{CO}_2$ ) și conform credinței epocii sale și „flogistic”. Grafitul se întrebuițează la fabricarea minelor de creioane, a electrozilor, iar mai nou în reactoarele nucleare ca moderator.

## BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ \*

LAZĂRESCU, I., BRANA, V. — *Aurul și argintul*, Edit. tehnică, București, 1972.

I. NASCUTIU. În „Știință și tehnică” :

*Aurul, argintul, cuprul* (nr. 2/1964); *plumb, staniu* (nr. 3/1964); *mercurul* (nr. 4/1964); *fierul* (nr. 5/1964); *carbonul* (nr. 6/1964); *sulful* (nr. 7/1964).

## II. ELEMENTE DESCOPERITE DE ALCHIMIȘTI

Secole de-a rândul, alchimistii Evului mediu au căutat zadarnic „piatra filozofală” cu ajutorul căreia să poată transforma metalele comune în aur. Se făcuseră sute și mii de experiențe cu toate metalele cunoscute atunci, pe care le-au tratat cu cele mai diferite substanțe în căldura flăcării și a cupatoarelor. Experiențele, fiindcă nu dădeau rezultatele așteptate, se refăceau în nopțile senine pentru ca „astrole să fie favorabile”. Toate încercările au fost zadarnice.

Dar alchimistii nu dezarmează. Știind că descoperirea „pietrei filozofale” și a „elixirului vieții” aveau să le aducă bogăție și celebritate, căutarea acestora continua. Pasiunea acestor himere aveau să descopere, în final, nu aur, dar 4 elemente chimice : arsenul, stibiul, bismutul, fosforul, cit și un al cincilea element, puțin controversat, zincul.

Așadar, pe lângă cele 9 elemente cunoscute din Antichitate se mai adaugă și acestea. Este curios faptul că primele 4 elemente descoperite de alchimisti formează tocmai o grupă (a V-a principală) din tabelul lui Mendeleev. O coincidență, desigur, surprinzătoare.

Aceste elemente aveau caracteristici destul de curioase, mai ales pentru acea vreme. Arsenul și stibiul aveau să se remarcă prin toxicitatea deosebită a compuşilor săi, și totodată prin utilizări în medicină : primul ca „întăritor” (evident în cantități foarte mici), iar al doilea, mai ales ca vomitiv. Bismutul era respins de un magnet, iar prin solidificare își mărea volumul ca și gheața. Fosforul era și mai interesant pentru acea vreme. El se aprindea singur în prezența aerului, iar la întuneric emitea acea enigmatică „lumină rece”.

Fosforul avea să fie primul element chimic cu „act de naștere“, căci despre el se știe precis cine l-a descoperit, cînd și cum. Așadar, descoperirea elementelor chimice, cu date sigure asupra apariției lor, începe cu numai trei secole înaintea noastră.

Descoperirea fosforului rămîne însă cea mai spectaculoasă realizare a alchimiei, care o reabilitează, în bună parte, pentru faptul că a împotmolit progresul chimiei ca știință, secole de-a rîndul.

Să fie poate descoperirea fosforului începutul renașterii în chimie? Nu, această cinste avea să-i revină abia peste un secol lui A. Lavoisier.

\*

## ARSENUL

Antichitatea cunoaște doi compuși ai arsenului, realgarul ( $As_2S_2$ ) și auripigmentul (orpiment) ( $As_2S_3$ ), deci amîndouă sulfuri de arsen.

Aristotel este cel dintîi care face o mențiune scrisă despre realgar, numindu-l „sandarac“. Este de culoare roșie. Teofrast (elevul lui Aristotel) menționează cuvîntul „arsenikon“ și proprietățile sale medicale de „întăritor“, al orpimentului.

Dioscoride merge mai departe și arată că prin „arderea“ sulfurilor de arsen se obține „arsenikonul“, oxidul de arsen ( $As_2O_3$ ). Pliniu în *Historia Naturalis* menționează, pentru prima oară, cealaltă sulfură de arsen ( $As_2S_3$ ) sub numele auripigment sau cu nume prescurtat orpiment, ambele nume păstrîndu-se pînă astăzi (cel din urmă fiind asimilat de cei vechi cu arseniconul).

Nu se știe cine și cînd a făcut izolarea arsenului. Mulți atribuie această descoperire lui Albertus Magnus (1193—1280) care l-ar fi obținut prin anul 1250, încălzind auripigmentul (sulfura de arsen galbenă) cu săpun, dar pare sigur că cel puțin în prima etapă produsul era oxid de arsen. Alchimistii cunosteau reacția dintre arsen și cupru și din cauză produsului alb ce rezulta (față de roșul cupru-



lui) li s-a întărit credința în ideea transmutării elementelor; fiind convinși că produsul rezultat era argintul (de fapt era arseniura de cupru). Arsenul era considerat apoi de alchimiști ca un bastard al metalelor sau un „semimetal“.

Alchimiștii arabi, în prima parte a Evului mediu numeau sulfurile de arsen „zarnikh” și le considerau ca o parte a mercurului, denumindu-le „mercurul răsăritului”. Se presupunea că sînt constituențe ale unor metale. Chimistul musulman Abu’L-Qasim Al-Iraqi (secolul al XIII-lea) arată asemănarea dintre „zarnikh” ( $As_2S_3$ ) și „kuhl” ( $Sb_2S_3$ ). Din scrieri publicate în secolul al XIII-lea rezultă că și alchimistul arab Geber s-a ocupat de arsen.

În secolul al XVI-lea, acel medic excentric și controversat, cunoscut în toată Europa sub numele Paracelsius (1493—1541) se ocupa și el de arsen, și, într-adevăr, face un pas înainte. Prin încălzirea arsenului (oxidul de arsen) cu coji de ouă, obține arsen metallic „alb ca argintul”. El folosește compuși ai arsenului ca medicament tonic. Dar arsenul în cantități mai mari este o otravă puternică ce și-a atins o tristă celebritate prin familia Borgia și Caterina de Medici.

Un secol mai târziu, în 1649, Schröder publică două metode pentru obținerea arsenului. Prima prin încălzirea orpimentului (sulfură de arsen) cu var, iar a doua prin reducerea oxidului de arsen cu cărbune (mangal).

Arsenul intră tot mai mult în cercetările de laborator. Astfel, în 1725, J.F. Henckel subliniază natura metalică a acestui element. Îl studiază în 1733 și G. Brandt, care avea să descopere în 1735 cobaltul. El arăta, conform teoriei flegistice, că arsenul alb este un „var”, deci un oxid. Peste cîțiva ani, J. Browall (în 1744) constată că arsenul se găsește și în multe alte minerale, dar în cantități foarte mici.

Lavoisier, prin analizele pe care le-a făcut tuturor elementelor cunoscute în vremea sa, arăta, pe baza teoriei oxidației că arsenicul alb trebuie considerat a fi oxidul elementului arsen.

C.W. Scheele descoperă verzele care-i poartă numele (verzele lui Scheele) care este un compus al arsenului ( $HgCuAsO_3$ ) extrem de toxic.



## STIBIUL (sau Antimoniul)

Există presupuneri, pe baza unor dovezi, că stibiul ar fi fost cunoscut din Antichitate. Este sigur că în acea epocă sulfura de stibiu, care se găsea în special prin jurul Mării Roșii, era folosită de femei la înnegrirea genelor și sprâncenelor.

Dioscoride menționează sulfura de stibiu sub numele „stimmi” (poate de la Stibi), Pliniu o numește „stibium”, iar arabii aveau să o numească mai târziu „kohl”. Ulterior, numele „stibium” a ajuns să reprezinte metalul și nu sulfura sa. Tot Dioscoride mai menționa că prin încălzirea mineralului *stibi* (bine curățat) cu mangal, se ajunge — ca și la plumb — la metal. Aceasta ar fi o dovadă că stibiul ar fi fost cunoscut din Antichitate, dar era confundat cu plumbul.

Prin anul 1050, Constantin Africanus menționează cuvîntul antimoniu, care pentru prima dată fusese folosit de alchimistul arab Geber prin anul 800. Explicația provenienței acestui nume nu este nici astăzi lămurită. O primă variantă ar fi că acest cuvînt ar proveni de la arabul *thmond*. În acest caz, Geber ar fi putut face trecerea la antimoniu. Unii consideră că originea acestui cuvînt este grecească și că ar proveni de la *anti* = contra, *monos* = = unul, deci contra unuia. Alții cred că ar proveni din limba franceză, de la *moine* = călugăr, deci contra călugărilor, căci un număr mare de călugări se ocupau cu astfel de otrăvuri. Se cunoștea *emeticul* (rezultat din bitartratul de potasiu și oxid de stibiu) utilizat ca vomitiv.

Antimoniul revine în scrieri, mai târziu, în secolul al XIII-lea, datorită unui aliaj al său care era foarte greu de deosebit de aur. El consta din cupru cu 60% stibiu și este numit „aurul lui Albertus Magnus”, celebrul alchimist german, care este considerat și descoperitorul arsenului.

Mai târziu, lucrurile aveau să se complice din nou. Către 1880, M. Berthelot (1827—1907) este anunțat că la Muzeul Luvrului a sosit un vas vechi, găsit cu ocazia săpăturilor arheologice ce se făcuseră în localitatea Tello din vechea Caldee. Marele chimist francez se duce la muzeu, examinează vasul și ia niște fragmente pentru analiza chi-

mică. Rezultatele analizei sînt într-adevăr neașteptate. Văsul este făcut din stibiu, aproape pur, cu mici urme de fier. Acest fapt este considerat ca o dovadă că antiîmoniul era cunoscut în Antichitate. Descoperirea nu este însă unică. În 1950. W. Geilmann analizează unele bronzuri din epoca romană și constată prezența stibiului în compoziția lor. Dar și acest fapt nu este considerat, de către acei care contestă faptul că antiîmoniul ar fi fost cunoscut în Antichitate, decît în sensul că stibiul ar fi fost folosit numai ca un fel de plumb.

La începutul secolului al XVII-lea apare sub semnătura lui Basilius Valentinius o carte cu titlul *Currus triumphalis antimonii* (Carul triumfal al antiîmoniului), care este o adevărată monografie a acestui element. Sînt descrise, din păcate în stil ermetic, alchimic, proprietățile acestui metal, prepararea sa, cit și unele combinații ale sale și utilizările lor. Basilius Valentinius este considerat a fi fost un călugăr benedictin care ar fi trăit între 1392—1450, dar cercetările mai recente arată că adevăratul alchimist care se ascunde sub acest pseudonim este Johann Thölde, care a scris cartea în primii ani ai secolului al XVII-lea (tipărită în 1604). Thölde susține că ar fi fost scrisă după manuscrise latine originale care ar proveni din secolul al XV-lea. Dar, oare de ce Thölde ar fi indicat un alt autor, dacă în realitate autorul ar fi fost el însuși ? Sau, de ce s-ar putea crede că, într-adevăr, ar fi existat manuscrise ale lui Basilius Valentinius ? În această carte se fac și considerații filozofice din care menționăm : „Viața unui om este prea scurtă pentru a putea cunoaște perfect natura cu toate misterele ei“.

Paracelsius, această personalitate proeminentă a alchimiei care a introdus folosirea diferitelor produse chimice în tratarea unor maladii, se ocupă și de compuşii stibiului, pe care-l recomandă în unele boli de inimă și nervoase, iar emeticul ca vomitiv.

Astăzi se știe că vinul lăsat în vase deschise de stibiu formează după un timp, cu ajutorul oxigenului din aer, mici cantități de oxid de stibiu care dizolvat sub formă de tartrat de stibiu are proprietăți vomitive.

Utilizările compuşilor antiîmoniului par să fi fost destul de răspîndite, dar cu rezultate nu dintre cele mai bune,

din moment ce Parlamentul Franței votează în anul 1556 o lege care le interzice întrebuințarea. Această interdicție a durat un secol, pînă în 1650, cînd ea a fost ridicată.

Nicolas Lemery (1645—1715), între alte importante lucrări de chimie, scrie și *Tratatul antimonului* în care face o primă prezentare științifică a acestui element pe care, în 1789, Lavoisier îl trece pe lista elementelor chimice.

## BISMUTUL

Bismutul apare pentru prima dată în scrieri în plină perioadă a alchimiei. Este, de altfel, dintre puținele realizări ale acestei epoci. Basilius Valentinius, care, după cum s-a arătat, ar fi pseudonimul lui J. Thölde, menționa existența și caracteristicile metalice ale bismutului, însă sub numele *marcasit*, denumire care mai târziu avea să definească un mineral de fier (o varietate de pirită).

Paracelsius considera bismutul ca un semimetal, ca un „bastard al plumbului”. La începutul secolului al XVI-lea, G. Agricola (1493—1551) își publică lucrarea *Bermannus*, în care trece bismutul între metalele adevărate. Cu toate acestea, bismutul este confundat încă multă vreme cu plumbul, antimonul și chiar cu zincul. De altfel, chiar în secolul al XVIII-lea mai persista credința că bismutul este o varietate a plumbului, care, în pămînt, în decursul timpului, se coace și se transformă în argint. Aceasta din cauză că în minele de argint, bismutul se găsește adesea ca un acoperiș al acestui metal prețios, motiv pentru care a și fost numit „Tectum argenti”. Minerii care în căutare de argint găseau bismut erau convinși că au început această exploatare prea devreme, căci bismutul încă nu s-a transformat în argint.

În lucrările alchimistului A. Libavius (1546—1616) din 1595 se mai confunda încă bismutul cu antimonul. Și chiar peste un secol, în 1694, N. Lemery mai confunda bismutul cu zincul. Dar de ce să fim decepționați de confuziile ce stăruiau în mințile unor alchimiști, cînd în 1713, chiar la Academia franceză, într-un memoriu, bismutul era prezentat ca un „amestec” de sulf brut cu mercur, arsen și pămînt, deși în farmacopeele timpului se dădeau rețete

pentru obținerea acestui metal. Bismutul prezenta și însușiri bizare : era ușor respins de magnet, iar prin solidificare își mărea volumul.

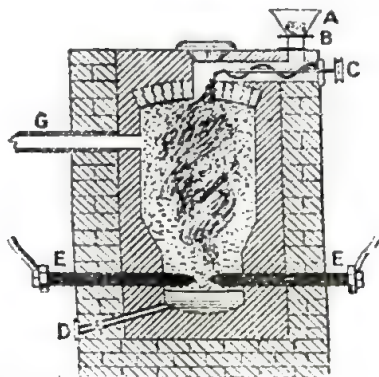
Către sfârșitul vieții sale, Gaspar Neumann (1683—1737) arată că bismutul este un metal care se extrage din mine-reuri specifice lui, care se găsesc în Saxonia, Boemia și Anglia. În 1737, chimistul francez J. Hellot (1685—1765) obține bismut dintr-un minereu de bismut și cobalt. În 1740, chimistul J.N. Pott (1692—1777), elev al lui Stahl, descrie clar proprietățile bismutului în *Exercitationes Chemie de Wismuth*, iar cîțiva ani mai târziu, în 1753, C.F. Geoffroy arată în *Analiza chimică a bismutului* că acesta este un metal diferit de plumb, iar în 1780, chimistul suedez T.O. Bergman (1735—1784) arată reacțiile specifice bismutului și face o diferențiere clară între acest metal și antimoniu, plumb și zinc.

Mai târziu, studiile asupra bismutului sînt reluate și aprofundate de J. Berzelius, Fremy și Schneider, iar Fleitman, în 1850, găsește metoda pentru separarea cantitativă a triadei arsên — stibiu — bismut. Asupra provenienței denumirii bismutului au fost, de asemenea, numeroase discuții. Este sigur că în 1612 în *Lexicon Alchemie Rulandi*, apărut la Frankfurt, apare denumirea „wismath” care provine de la *weisse* = alb și *masse* = materie, metal care mai târziu a devenit „weissmuth” deci materie albă și se numea prin aceasta, nu metalul, ci sulfura de bismut ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Mai târziu, această denumire s-a dat metalului. Cum scrierile științifice se redactau atunci în limba latină, pentru a se ușura traducerea aceluia „W” el a fost schimbat în „B” devenind „bisemutum” și apoi bismut.

## FOSFORUL

În anul 1669, un negustor de chimicale din Hamburg, fost militar și apoi medic, cu numele de Hennig Brand, al cărui an de naștere nu se cunoaște nici acum, era și el printre pasionații cercetătorilor alchimici. Cauta și el, ca și sunele de pădcoesori ai săi, „piatra filozofală” și „elixirul vieții”.

Dar H. Brand ( ? —1692) avea idei diferite de cele ale predecesorilor și contemporanilor săi. De ce să caute piatra filozofală în combinații metalice, sulf și diferite alte metale străine de om. De ce să nu o caute în omul însuși ? De ce nu ar purta chiar omul simbul acestei puteri miraculoase care să ducă la transmutarea metalelor în aur sau la prelungirea tinereții ?



Cuptor electric pentru prepararea fosforului.

Și astfel, Brand se apucă să fiarbă urina umană. O fierbe chiar pînă ce și micile reziduuri se distrug. Nu este decepționat de lipsa de rezultate. Alchimistii au arătat în decursul secolelor că trebuie să ai nu numai speranțe, dar și răbdare. Și Brand reîncepe operația de fierbere a urinei în absența aerului — o idee cu adevărat genială — și distilează în prezența nisipului zeci de litri, poate sute, pînă ce lichidul rămas se concentrează, devine siropos, iar după ce-l lasă să se răcească și face să pătrundă aer în retorta de distilare, spre marea lui surpriză, apare o luminozitate deosebită, pe care a numit-o „focul rece”. Erau primele granule de fosfor. Astfel, Brand nu a găsit drumul spre aur, dar a cîștigat calea spre celebritate, căci așa cum se va vedea mai tîrziu a realizat, în 1669, cea mai spectaculoasă descoperire din toată perioada alchimică. Brand și-a dat seama că descoperirea lui este importantă și de aceea își





*Verfälschung. Gefahrenheit u. Zerstörung von allen Sachen  
welche die Welt nicht mehr brauchen, und die Welt nicht mehr  
und die Welt nicht mehr, und die Welt nicht mehr.*

păstra la început secretul experienței cu mare strășnicie. Mai târziu, însă, constrins de necesități bănești, vinde contra a 200 de taleri secretul preparării fosforului și puțină substanță unui chimist din Dresda, cu numele Daniel Kraft.

Noului element i s-a dat numele de fosfor, de la cuvintele grecești *phos* = lumină și *phero* = a purta, adică purtător de lumină.

Dar cel care a anunțat pe Kraft de descoperirea lui Brand era un farmacist celebru, Johann Kunckel (1630—1702). Aici apar mici nepotriviri. Unele surse spun că Kraft i-a vândut secretul lui Kunckel, altele că acesta l-ar fi cumpărat tot de la Brand, altele că aflând originea obținerii fosforului, Kunckel a reușit singur, în 1676, să ajungă și el la fosfor. Faptul este că Johann Kunckel scrie și o carte cu titlul *Tratat asupra fosforului miraculos și bucatelele acelea minunate scilipitoare*, în care lasă să se înțeleagă că el este descoperitorul.



Această descoperire, prin senzaționalul pe care-l prezenta, l-a tentat atît pe Kraft, cît și pe Kunckel să facă voiaje în diferite orașe din Europa, în care făceau experiențe publice — contra cost — cu acest element miraculos, care se aprinde singur la aer și care luminează la întinerie.

Dar fosforul nu impresionează numai pe spectatorii profani ai experiențelor, ci și pe oamenii cu preocupări științifice. Astfel, chiar și filozoful și matematicianul G. Leibniz (1646—1716), președintele Academiei de științe din Berlin, scrie un articol în „Journal des savants” din Paris despre curioasele proprietăți ale fosforului și arată că meritul descoperirii lui este exclusiv al lui H. Brand.

Fosforul, prin proprietățile sale, deschidea orizonturi noi asupra concepției despre materie și devine „la modă”. Daniel Kraft ajunge cu experiențele sale la Curtea lui Friedrich Wilhelm de Brandenburg (1620—1688).

Vestea proprietăților misterioase ale acestui element trece și Canalul Minecii, iar Kraft se duce în Anglia și face experiențe prin târgurile engleze, ajungînd și la Curtea regelui Carol al II-lea (1630—1685). În această perioadă, bucurîndu-se de mare autoritate, trăia marele fizician și chimist R. Boyle (1627—1691) descoperitorul compresibilității gazelor, care, după ce vede experiențele lui Kraft, devine extrem de pasionat de proprietățile curioase ale acestui element, nou descoperit.

Kraft refuză să-și vîndă în Anglia secretul preparării fosforului, căci pare mulțumit de încasările ce le realiza cu spectacolele de experiențe cu acest element. La insistențele lui Boyle, îi spune numai că „provine dintr-un produs nu prea agreabil al omului”.

R. Boyle nu mai insistă. Este chimist cu mare reputație și se ambiționează să găsească și el secretul care i-a prilejuit așa mare celebritate lui H. Brand. Își ia colaborator pe germanul G. Hankwit, care locuia în Anglia, și după multe experiențe reușesc să obțină și ei fosfor din urină. Nu se scrie nicăieri despre experiențele în care R. Boyle, care lucra în laborator nu în halat alb ca astăzi, ci în frac, cum într-o astfel de ținută marele chimist membru al Academiei de științe făcea experiențe cu urină. Boyle

a reușit să obțină fosfor în anul 1680. O uncie (31 g) de fosfor costa 16 ducăți. Fizicianul englez face și o descriere a procedurii de preparat fosfor și, în plus, descoperă și hidrogenul fosforat ( $\text{PH}_3$ ), un gaz care se aprinde instantaneu la aer.

Fosforul devine o preocupare a multor chimiști ai epocii. În 1683, Dr. Kraft scrie un mic studiu despre fosfor în revista „Merkur“. De acest element se mai ocupă și chimiștii Hooke și Gmelin.

Dar o întrebare stăruia în mințile chimiștilor de mai târziu : dacă fosforul se găsește în urina umană, el trebuie să se găsească undeva și în corpul omenesc. În care părți ? Chimistul suedez G. Gahn (1745—1818), în anul 1769 — deci exact la o sută de ani de când H. Brand descoperise fosforul — constată că oasele omului și, evident, ale animalelor, conțin fosfor sub formă de fosfați de calciu. Un alt chimist, tot suedez, C.W. Scheele care-l ajutase pe Gahn la descoperirea fosforului din oase, merge mai departe și în anul 1771 realizează un procedeu comod pentru obținerea fosforului din oase. Asifel, fosforul se putea prepara mai ușor, mai ieftin și în cantități mult mai mari. Prin acest procedeu s-a preparat fosfor mai bine de un secol.

Fosforul este un element extrem de toxic. În corpul ficăruui om se găsește, sub formă de fosfat tricalcic (care nu este toxic), aproximativ un kilogram de fosfor, care sub formă de element ar putea omori 10 000 de oameni (doza mortală fiind 0,1 g fosfor/corp de om).



















În anul 1772 (după alte surse 1777), A. Lavoisier, ca urmare a concluziilor sale asupra arderii, demonstrează faptul că fosforul este un element chimic.

Proprietatea fosforului de a se aprinde la aer a fost folosită în 1808 de Chancel și apoi, în 1840, de Sauria la fabricarea chibriturilor, putându-se înlătura — destul de târziu — acele instrumente preistorice : ceremonia și amnarul.

Dar chibriturile cu fosfor erau foarte toxice. Era suficient să dizolvi capetele a câtorva zeci de chibrituri în unele lichide și se obținea doza mortală pentru un om. În afară de aceasta, chibriturile cu fosfor erau ușor inflama-

bile și intrate pe mina neștiutorilor, sau a celor prea buni cunoscători, au provocat multe incendii și otrăviri.

În anul 1845, chimistul austriac A. Serötter (1802—1875) încălzește fosforul, în absența aerului, la 240°C și obține un fosfor roșu, care nu mai avea proprietățile în-

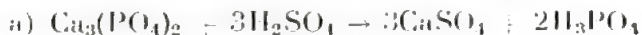
ELEMENT SAU SUBSTANȚĂ	NOTAȚIE	ELEMENT SAU SUBSTANȚĂ	NOTAȚIE
FOC		SCRE	
AER		ALCALI	
APĂ		ACID	
PĂMÎNT		STANIU	
AUR		PLUMB	
ARGINT		OȚEL	
CUPRU		SULF	
MERCUR		DISSOLVAT	
FIER		CRISTALIZAT	

Simboluri alchimice.

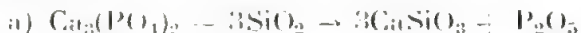
flamabile ale celui alb. Nu mai era otrăvitor și nu se mai aprindea prin simpla încălzire la 44°C ca cel alb, ci la 500°C.

Descoperindu-se fosforul roșu, este ușor de imaginat cu câtă rapiditate au apărut chibriturile cu fosfor roșu — numite chibrituri suedeze — care sînt și astăzi în folosință și care au reprezentat un mare pas înainte prin ușurința și siguranța cu care se puteau folosi. Industria chibriturilor se dezvoltă astfel extrem de rapid și nevoile de fosfor devin tot mai mari. Aceste cerințe au dus la restudierea procedului Scheele, de extragere a fosforului din oase. Într-adevăr, acest procedeu este perfecționat în 1890 de N. Pelletier, L. Franck și Readmann. Dar materia primă

era tot cenușă de oase care conține fosfatul de calciu. Acesta, tratat cu acid sulfuric, dă sulfatul de calciu și acid fosforic în soluție, care prin evaporare trece în acid metafosforic (sau sarea sa), iar acesta din urmă încălzit cu carbon dă fosfor, după reacțiile schematizate :



Fosforul atrage și pe marele chimist german F. Wöhler (1800—1882) care, într-adevăr, reușește să realizeze un procedeu nou de preparare. Fosfatul de calciu nu mai era tratat cu acid sulfuric, ci cu silice (nisip pur) și apoi cu carbon. Încălzit la temperatura de 1 260°C se obține fosfor, după reacțiile :



Dificultatea procedurii constă în obținerea acestei temperaturi ridicate.

C. Cowles, care a folosit cuptorul electric, a rezolvat fericit problema temperaturii și a deschis calea spre producerea fosforului la scară industrială.

Succesul acestui procedeu era deosebit de important căci s-a creat posibilitatea folosirii nu a oaselor ca materie primă, ci a rocii fosfatice, care se găsește ca mineral în natură. În acest fel s-au putut realiza, mai târziu, îngrășăminte fosfatice pentru agricultură, care măresc substanțial producția agricolă.

În agricultură se folosesc ca îngrășăminte săruri ale acidului fosforic și, în special, fosfați acizi de calciu.

Acidul fosforic impur era cunoscut încă din anul 1632, când medicul și chimistul italian Angelus Sala (1576—1637), tratând coarnele de cerb cu acid sulfuric, obținea un amestec cu acid fosforic, pe care îl recomanda împotriva ciurmei, boală care îngrozea atunci Europa.

În 1746, deci peste mai bine de un secol, chimistul german A.S. Marggraf (1709—1782), cel care dovedise că se poate extrage zahăr nu numai din trestie, ci și din sfeclă,

arăta că acidul fosforic se poate obține pe două căi — una prin arderea fosforului în aer umed, iar cealaltă prin tratarea fosforului cu acid azotic.

## ZINCUL

În legătură cu descoperirea zincului s-au dus și se duc încă discuții : dacă a fost cunoscut în Antichitate, dacă este dintre puținele succese ale alchimiştilor europeni sau dacă trebuie considerat ca o realizare a alchimiştilor chinezi dinainte de secolul al XIII-lea, când Marco Polo a găsit în trecerea sa, în Persia, obiecte din zinc provenite din China.



Prepararea zincului în China.

Acastă confuzie stăruie în primul rând prin faptul că unele statuete (ori alte obiecte) din Antichitate conțineau zinc. Este vorba de alamă, care știm că este un aliaj al



cuprului cu zincul. În Antichitate se cunoștea în mod sigur alama, dar nu și zincul elementar. Atunci, cum se putea ajunge la acest aliaj de cupru—zinc fără să fi fost cunoscut zincul? Explicația nu este grea. În lumea antică, aliajul de alamă nu se făcea din metalele componente, ci din cupru și compuși ai zincului, în special, din oxidul sau carbonatul de zinc, iar în practică folosindu-se chiar mineralul de zinc.

Într-adevăr nici Dioscoride, nici Homer, nici Pliniu nu pomenesc nimic despre zinc. Homer și Platon vorbesc însă despre alamă, care prin culoarea și luciul său auriu era folosită la confectionarea unor podoabe. M.E. Weeks menționează după Mellor și faptul deosebit de interesant pentru noi că o statueta din Transilvania care a fost confectionată în vechea Dacie conține 87,5% zinc. W. Gowland, prin studiile făcute în 1912, arată că romanii produceau alamă în mod sigur pe vremea lui August (27 î.e.n. — 14 e.n.), încălzind un amestec de calamină (carbonat de zinc), cărbune și granule de cupru.

Aristotel menționa „nix alba“, care era oxidul de zinc și care se folosea ca medicament. Acesta se obținea încălzind unele mineruri aduse din Moesia, din nordul Mării Negre, cu cupru. Rezulta inițial un „fum alb“. Dar prin acest fum alb să căutăm să deslușim cauzele unor confuzii. Era cunoscut faptul că prin încălzirea calaminii (carbonatul de zinc) cu cupru metalic se obținea alama. Carbonatul de zinc prin încălzire se descompune în oxid de zinc. Acesta încălzit cu cărbune este redus la zinc și se degajă bioxid de carbon. Dar lucrurile nu erau atât de simple atunci. Temperatura se ridica în scurt timp atât de mult încât zincul trecea sub formă de vapori care ieșeau din cuptor în aer. Din cauza temperaturii ridicate, vaporii de zinc se combinau din nou cu oxigenul, refăcându-se oxidul de zinc (fum alb). Pentru a se obține zinc metalic, această operație trebuie făcută în vase închise, în absența aerului, pentru ca vaporii de zinc să nu se poată oxida, iar zincul metalic ce se vaporizează să fie prins într-un vas, tot în absența aerului. Or, Antichitatea nu cunoștea această tehnologie de a se lucra în absența aerului. Se pare însă că



chinezii, înainte cu 10 secole, cunoșteau secretul obținerii zincului, în absența aerului.

O primă mențiune despre zinc apare în 1280, în scrierile lui Albertus Magnus. Se mai remarcă și faptul că regele hindus Madanapala cunoștea zincul în anul 1374 și că, foarte probabil, metoda de obținere provenea din China.

Alchimistul Basilius Valentinius (1392—1450) folosește expresia „zinken”, dar nu se știe sigur dacă era vorba de zinc. Cel care avea să descrie pentru prima dată acest metal și să-i arate proprietățile este Paracelsius (1493 ?—1541), în anul 1520. Din acest motiv, el este considerat de cei mai mulți istorici ai chimiei ca adevăratul descoperitor al zincului. El îi dă și numele de zinc.

Din acest motiv și W. W. Meissner în „Chemischer Mondatlas” trece zincul între elementele descoperite de alchimisti alături de fosfor, bismut, stibiu și arsen. Tot din același motiv l-am cuprins și noi în acest capitol.

În anul 1556, G. Agricola menționează și el prepararea zincului. Este, de altfel, și perioada când apare în Europa (în special în Portugalia) zinc din India și China sub numele „tutanego”. Într-o carte chineză din anul 1637, *Tien Kong Kai Ou*, se descrie metalurgia zincului, iar în Europa, în anul 1653, J. B. Glauber după ce arată că metalele au corespondență în aștri (aurul — Soarele, argintul



-- Luna etc.), menționează și metalele care nu au această situație. Între acestea din urmă, care nu erau sub protecția astrilor, se află, pe lângă bismut, cobaltul, antimoniul și zincul.

Dar zincul nu se găsește în natură numai sub formă de carbonat de zinc, ci și ca sulfură de zinc (blendă). Obținerea zincului din blendă este descrisă prima dată de W. Homberg în 1695.

În anul 1721 (deci la două secole după Paracelsius), J. F. Henkel realizează procedeul de obținere a zincului aproape pur din calamină. De zinc se ocupă apoi Kunkel și Stahl (autorul teoriei flogistice). Ei „bănuiau” că în calamină se găsește un „metal”, care aliat cu cuprul dă alama. În 1735, G. Brandt era convins că metalul din calamină (carbonat de zinc) nu poate fi obținut decît în prezența cuprului, dar cîțiva ani mai tîrziu (1746), A.S. Marggraf arată că din calamină se poate obține zinc prin reducere cu cărbune în vase închise, fără ajutorul cuprului.

Între timp însă, J. Champion, în 1739, își brevetează un procedeu foarte asemănător cu al lui Henkel și în 1743 îl și aplică în industrie, într-o fabrică din Bristol. El folosea pentru obținerea acestui metal o retortă în care aplica așa-zisul procedeu „distillation per descensum”. Procedeu se păstrează secret, iar zincul era considerat ca un monopol al acestui oraș, până în 1807, când începe producția de zinc din blendă și în Belgia (la Liège), cit și în Silezia, după un procedeu foarte puțin modificat de Dony în 1809 și redat schematic prin reacțiile :



Aceste reacții stau și astăzi la baza fabricării zincului.

Numele zinc provine din asemănarea sa — de altfel superficială — cu cositorul, care se numea în limba germană „zinn”.

#### BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ :

HUTIN S., *L'alchimie*, P.U.F., Paris, 1951.

DEMOLON, A. et MARCQUIS, A. *Le phosphore et la vie*, P.U.F., Paris, 1961.

JANU, A., *Elemente descoperite de alchimisti*. În : *Știință și tehnică*, nr. IX/1964.

### III. ALTE ELEMENTE DESCOPERITE PÎNĂ ÎN 1789 (CÎND LAVOISIER ÎNTOCMEȘTE O PRIMĂ LISTĂ ȘTIINȚIFICĂ A LOR)

Nu intră în scopul acestei lucrări prezentarea marilor merite ale lui A. L. Lavoisier, fondatorul chimiei moderne. În anul 1789, cînd marele chimist francez își publică celebrul său *Tratat elementar de chimie*, această carte reprezenta un punct de răspîntie în istoria chimiei. Teoria flogisticului a lui Stahl era înlăturată cu argumente științifice, se arăta compoziția aerului, a acizilor, se emitea noua teorie a arderii, în care se arăta rolul indispensabil al oxigenului și se enunță legea indestructibilității materiei. Tot în această carte se făcea și o primă inventariere a elementelor chimice cunoscute pînă la acea dată.

Erau cele 9 elemente cunoscute încă din Antichitate, care nu aveau nume de descoperitori și chiar anul apariției lor era dificil de apreciat. Aceste elemente erau : aur, argint, cupru, cositor, plumb, mercur, fier, carbon și sulf.

Mai erau apoi cele cinci elemente care au fost descoperite în perioada alchimiei : arsen, stibiu, bismut, fosfor și zinc.

La aceste 14 elemente se mai adăugau încă patru gaze, șase metale și un nemetal, care au fost descoperite de contemporani ai lui Lavoisier. Cele patru gaze sînt : hidrogenul, clorul, azotul și oxigenul, iar cele șapte metale : cobaltul, nichelul, manganul, molibdenul, wolframul, uraniul și telurul. Deci în total 25 de elemente.

#### a) GAZE

Lăsînd la o parte bioxidul de carbon (descoperit încă de J. Black, în 1755), fiindcă este un gaz compus, merită subliniat faptul că toate principalele gaze elementare care



aveau să joace mai târziu un rol deosebit de important atât în chimia teoretică, cât și în cea industrială, au fost descoperite în numai 8 ani (1766—1774). Este vorba de hidrogen, azot, oxigen și clor (acesta din urmă fiind prezentat la capitolul halogeni).

Trecînd peste primele experiențe din care rezulta prezența acestor elemente, fără însă a se fi putut izola și cunoaște proprietățile lor chimice și fizice, toate cele trei elemente menționate la acest capitol sînt rodul muncii chimiștilor englezi. Hidrogenul a fost descoperit de H. Cavendish, în anul 1766, azotul de Daniel Rutherford, în 1772, iar oxigenul de J. Priestley, în 1774. În vreme ce Cavendish și Priestley erau chimiști cu multe descoperiri și cu bogată experiență de laborator, D. Rutherford era un tânăr modest care provenea din sectorul științelor naturale și-și făcea doctoratul la J. Black.

Importanța acestor trei elemente sub formă gazoasă este deosebită. Hidrogenul și oxigenul sînt componenții apei, oxigenul și azotul sînt principali componenți ai aerului. Oxigenul reprezintă jumătate din toată materia ce se găsește pe pămînt, iar hidrogenul reprezintă mult peste 90% din toată materia ce se găsește în Univers.

Importanța oxigenului în dezvoltarea chimiei teoretice moderne este deosebită, iar utilizările industriale ale azotului și oxigenului sînt, de asemenea, demne de remarcat.

## HIDROGENUL

Hidrogenul este cel dintîi element gazos descoperit. Încă din secolul al XVI-lea, Paracelsius observă că prin acțiunea acidului sulfuric diluat asupra fierului „se ridică un gaz care țîșnește ca vîntul”. În 1609, Van Helmont descrie acest gaz ca o varietate a aerului, dar fiindcă ardea, era confundat cu alte gaze combustibile cunoscute atunci ca metanul sau oxidul de carbon, a căror compoziție chimică nu era însă știută. R. Boyle menționează și el că turnînd acid sulfuric sau clorhidric peste pilitură de fier, se degajă „un aer”.

Cel care avea să se ocupe în mod serios de studiul proprietăților acestui gaz este chimistul englez H. Cavendish (1731—1810), care, de altfel, trece ca adevăratul descoperitor al hidrogenului. El arată, în anul 1766, că prin tratarea unor metale (fier, cositor) cu acid sulfuric diluat se degajă „un fel de aer”, pe care din cauză că ardea îl numește „aer inflamabil”. Astfel, de la această dată — 1766 —, hidrogenul avea să fie considerat ca un corp distinct.

Era în plină perioadă flogistică și din cauza proprietății sale de a arde și de a fi foarte ușor („greutate negativă”) era considerat flogistic curat. De altfel, în 1799, T. Bergman avea să scrie „Aerul inflamabil este fără îndoială încărcat din abundență cu principiul de inflamabilitate” (deci cu flogistic). H. Cavendish continuă și mai târziu, ani de-a rindul, cercetările asupra „aerului inflamabil” și în 1781 constată că prin arderea hidrogenului în oxigen (care fusese descoperit între timp) se formează apă. James Watt, inventatorul mașinii cu abur, se ocupă și cu chimia, și, între altele, în 1783, interpretează just experiențele lui Cavendish asupra compoziției apei, scriind că : „Apa este compusă din aer deflogisticat (oxigen) și aer inflamabil (hidrogen)”. Tot în anul 1783, J. Priestley folosește o nouă metodă, mult superioară, pentru a culege gazele obținute în laborator. El nu mai utilizează apa, în care unele gaze se dizolvau, ci mercurul. Era normal ca această metodă, fiind superioară, să se extindă în scurtă vreme.

Anul 1783 este important și din alt motiv. A. L. Lavoisier realizează una dintre marile sale descoperiri : descompunerea apei pe cale chimică. Trecând vapori de apă printr-o țevă de fier foarte bine încălzită (a folosit o țevă de pușcă) constată că apa se descompune după reacția :



Lavoisier era în plină activitate de reformare și modernizare a chimiei. El dă acestui „gaz inflamabil” numele de hidrogen, care provine de la *hydro* = apă și *gennao* = a produce, deci producător de apă.

Cițiva ani mai târziu — în 1789 —, chimiștii olandezi J. R. Deiman (1743—1808) și Paets von Troostwijk (1756—1897) trec scintei electrice printr-un amestec de hidrogen și oxigen și obțin apă, confirmând și pe această cale compoziția chimică a acesteia.

În anul 1805, Gay-Lussac (1778—1850) și A. von Humboldt (1769—1859) stabilesc raportul cantitativ al componentelor apei : 2 volume de hidrogen la 1 volum de oxigen.

Hidrogenul nu se combină la temperatura ordinară decât cu foarte puține elemente. J. Langmuir (1881—1957), încălzind puternic un filament de wolfram, paladiu sau platină și trecînd pe lângă el hidrogen obține un hidrogen „activ“ care reacționează apoi la temperaturi mai joase cu oxigenul și alte multe substanțe.

Calitatea hidrogenului de a fi cel mai ușor gaz nu putea rămîne nefolosită. În acele timpuri, frații Mongolfier, Joseph (1740—1819) și Etienne (1745—1799) fac, în 1783, prima ascensiune în atmosferă, cu balonul. Balonul se ridică cu ajutorul aerului încălzit, care este mai ușor decât cel rece. Fizicianul francez J.A.C. Charles (1746—1832), dîndu-și seama că hidrogenul este mult mai potrivit pentru acest scop, fiind mult mai ușor, realizează în același an — deci tot în 1783 —, la Paris, o ascensiune cu un balon umplut cu hidrogen.

În anul 1898, J. Dewar (1842—1923) reușește să lichefieze hidrogenul, stabilind apoi că are densitatea 0,07 și că fierbe la  $-253^{\circ}\text{C}$ . Prin evaporarea hidrogenului lichid s-a obținut o nouă scădere de temperatură și apoi hidrogen sub formă solidă care se topește (se lichefiază) la  $-259^{\circ}\text{C}$ .

Dar hidrogenul era un gaz — singurul gaz — bun conducător de căldură. Or, cum aceasta este o calitate specifică metalelor, M. Dumas (1800—1884) se întreabă dacă nu cumva hidrogenul este un „metal gazos“. Această presupunere mai era întărită și prin faptul că la multe combinații ale hidrogenului supuse electrolizei, hidrogenul merge la catod, întocmai ca și metalele (excepție făcînd numai hidrura de litiu, în care litiul merge la catod, iar

hidrogenul la anod). Astfel, realizarea hidrogenului solid era așteptată cu mare curiozitate pentru a se putea vedea dacă această supoziție este justificată sau nu. Hidrogenul solid este cristalin și cu proprietăți care îl trec în grupa nemetalelor, dar teoria prevede posibilitatea producerii hidrogenului metalic. Într-adevăr, hidrogenul este singurul element care și în tabelul lui Mendeleev ocupă o poziție aparte, fără nici un element asemănător, vecin. Unii îl plasează deasupra metalelor alcaline, deoarece ca și acestea are caracter electropozitiv și oxizi stabili; alții îl pun deasupra halogenilor deoarece la electroliza hidrurii de litiu, hidrogenul merge la anod, ca și halogenii și are molecula formată din doi atomi ca și ceilalți halogeni.

Proprietatea hidrogenului de a se aprinde singur în prezența buretului de platină a fost folosită de Gay-Lussac, care a realizat un fel de brichetă pentru hidrogen, iar proprietățile sale reducătoare, folosite pe baza studiilor lui P. Sabatier (1854—1941) și J. B. Senderens (1856—1937) au creat și posibilitatea hidrogenării grăsimilor lichide și transformarea lor în solide, proprietate cu importante utilizări industriale.

În chimia anorganică, hidrogenul ocupă o poziție extrem de importantă datorită utilizării sale la fabricarea amoniacului de sinteză, celebră realizare a lui F. Haber.

Anul 1932 aduce o mare surpriză în legătură cu hidrogenul. H. C. Urey (n. 1893), în colaborare cu Brickwedde și Murphy, descoperă un izotop al hidrogenului, avînd nucleul format dintr-un proton și un neutron și-l numește deuteriu sau hidrogen greu căci are masa atomică 2. În același an, Urey și apoi separat Washburn descoperă „apa grea” formată din doi atomi de deuteriu și unul din oxigen. În 1933, G. N. Lewis (1875—1946) și Macdonald arată că apa grea se găsește și în natură: la 6 900 părți de apă obișnuită, există o parte de apă grea.

Dar surprizele cu hidrogenul nu se sfîrșesc. În 1934 s-a descoperit un nou izotop al hidrogenului, tritiul, cu număr de masă 3. El apare în timpul reacțiilor nucleare și are nucleul format dintr-un proton și doi neutroni.



## AZOTUL

Până la 1630 și chiar multă vreme și după aceea, cînd alchimistul Helmont (1577—1644) introduce noțiunea de „gaz“, toate gazele se numeau „aer“, cu un adăug care marca una din proprietățile sale. Van Helmont menționează însă și unul din componenții aerului sub denumirea de „gaz silvestru“. Era vorba de bioxidul de carbon, iar denumirea pare a proveni de la imposibilitatea condensării lui.

Studiul chimic al aerului începea să devină o preocupare a cercetătorilor abia în a doua jumătate a secolului al XVIII-lea. Cel dintîi om de știință care constată că aerul nu este format dintr-un singur fel de substanță este Joseph Black (1728—1799), un chimist englez de origine franceză. El reușește în 1755 să izoleze din aer bioxidul de carbon, pe care-l numește „aer fix“ sau „aer fixat“, căci în prezență de alcalii dădea carbonatul respectiv, solid.

Azotul apare și mai tîrziu, dar nu ca un corp distinct, ci confundat cu bioxidul de carbon, ambele fiind incolore, fără miros și nu întretin arderea. Astfel este menționat de John Mayow (1645—1679) în 1674 și apoi și de alții.

Anul descoperirii azotului este 1772, iar numele descoperitorului este Daniel Rutherford (1749—1819). În această perioadă trăiau și erau în plină putere de creație toți cei patru mari chimiști ai epocii : H. Cavendish, care în 1766 descoperise hidrogenul, J. Priestley, care peste opt ani avea să descopere oxigenul, C. W. Scheele, cel mai prolific descoperitor al chimiei moderne și marele A. L. Lavoisier, care da o nouă definiție noțiunii de element și avea să pună chimia pe baze noi.

Cel care descoperise azotul, Daniel Rutherford, era un tînar scoțian de 23 de ani, care își făcea teza de dizertație la Universitatea din Edinburg la profesorul John Black, cel care izolase din aer „aerul fix“ (bioxidul de carbon). Tînărul chimist făcea cercetări asupra aerului, dar în legătură cu respirația plantelor. În decursul a numeroase experiențe avea să dovedească faptul că „aerul“ care nu întretine arderea și respirația nu este numai bioxidul de carbon, ci și azotul, cu care avea multe



asemănări fizice. Astfel, D. Rutherford trece aer peste cărbune înroșit (mangal), iar produsul arderii îl spală cu alcalii caustice și apă de var, unde se reține bioxidul de carbon (care trece în carbonații respectivi). „Aerul” care trecea mai departe, după aceste spălări, era azotul pe care Rutherford îl identifică drept un corp nou și-l numește „aer mefitic”, deoarece nu întreține viața, considerându-l la fel de „viciat” ca și cel rezultat prin respirație. Rutherford continuă cercetările, folosind pentru fixarea oxigenului, în loc de mangal, fosforul și sulful, iar bioxidul de carbon era reținut tot în soluții alcaline. Astfel, în teza sa de doctorat din 12.IX.1772 el arăta clar diferența între „aerul fix” (bioxidul de carbon) și „aerul mefitic” (azotul), care, ambele, nu întrețin nici arderea, nici viața, iar apoi descrie și izolarea azotului din aer. În metoda sa el elimină întâi celălalt component important al aerului, oxigenul (fără a intuit că este vorba de un element nou, necunoscut, ce avea să fie descoperit și izolat doi ani mai târziu) prin arderea de fosfor și mangal. Gazul rămas îl spală, trecându-l printr-o soluție cu alcalii și lapte de var, care absorbau bioxidul de carbon și izolează astfel azotul.

Așadar, Rutherford avea în mâini și oxigenul, dar nu știa că este un element nou și nu face nici o încercare de a-l izola. Acesta a fost însă norocul lui J. Priestley, care avea să-l descopere în 1774.

D. Rutherford ajunge apoi profesor de botanică la Universitatea din Edinburg, părăsind preocupările de chimie.

În această perioadă, cei patru mari titani ai chimiei epocii, de asemenea, se ocupau intens cu studii asupra aerului, arderii și respirației. Se pare că în special Scheele și Priestley au ajuns la concluzia că partea nerespirabilă a aerului nu este numai bioxidul de carbon, ci și „aerul deflogisticat” (azotul). După ce D. Rutherford își publică, la 12 septembrie 1772, concluziile asupra izolării noului gaz, azotul, atât J. Black, fostul său profesor, cât și mai târziu W. Ramsay, descoperitorul gazelor rare din aer, recunosc pe tînărul scoțian D. Rutherford ca descoperitor al azotului.

Cinci ani mai târziu (1777), A. L. Lavoisier arată că azotul există în stare liberă în atmosferă și că el reprezintă 79% dintr-un volum de aer.

În 1789, cu ocazia editării primei nomenclaturi chimice, A. Lavoisier (cu Guyton de Morveau) înlocuiește denumirea de „aer mefitic” și cea de „aer flogisticat” cu cea de „azot” care provine de la legarea a două cuvinte grecești (*A* = privativ și *zoe* = viață) deci „fără viață”, din cauză că nu întreține viața animalelor care-l inspiră.

În anul 1823, J. A. Chaptal (1756—1832), un alt chimist francez, dă azotului numele de nitrogen (după cuvintele grecești *natron* = salpetru și *gennao* = a produce), deci producător de nitrați (salpetru). Numele de azot a rămas răspândit în special în Franța, iar cel de nitrogen a fost preluat în țările de limbă engleză.

Azotul din aer avea să joace mai târziu un rol extrem de important în special prin întrebuințarea sa la fabricarea amoniacului de sinteză, baza explozivilor și a îngrășămintelor chimice cu azot. De asemenea, ca constituent indispensabil al proteinelor, baza vieții și astfel se inversează sensul denumirii lui Lavoisier, devenind „nu există viață fără azot”.

## OXIGENUL

Oxigenul este cel mai important dintre toate elementele chimice. Important prin prezența sa în natură : 1/5 din aer, 89% din apă, în proporții mari în aproape toate mineralele și, în total, aproximativ 50% din toată materia globului pământesc. Mai este important prin rolul deosebit pe care-l are în respirația omului, care consumă zilnic aproape 1 kg oxigen și prin participarea sa la diferite fenomene importante din natură (oxidarea).

Heinrich Julius Klaproth, fiul lui Martin Herman Klaproth (1743—1817), cel care descoperise uraniul, titanul, zirconul și ceriul, găsește într-o carte chinezească de chimie, scrisă de Mao-Khea pe la mijlocul secolului al VIII-lea, o notă din care reiese că atmosfera este compusă din două părți : *yann* (azotul de azi și *yne* (oxigenul). În

cartea menționată se mai scria că substanțele care ard în aer (sulf, carbon) consumă *yne* (deci oxigen).

Leonardo da Vinci (1452—1519) constată că aerul, prin respirație, nu se consumă complet.

În anul 1489, Eck von Sultzbach arată că oxidul roșu de mercur prin încălzire dă un „spirit“, din care și izolează o parte. Prin aceasta, el ar putea fi considerat ca descoperitorul oxigenului, cu atât mai mult cu cât peste aproape trei secole, când J. Priestley „descoperă“ cu adevărat acest element, o face exact prin aceeași metodă.

În anul 1665, fizicianul și astronomul englez R. Hooke (1635—1703) în *Micrografia* scrie despre teoria combustiei și arată că aerul conține o substanță care se găsește și în salpetru, fiind vorba evident de oxigen.

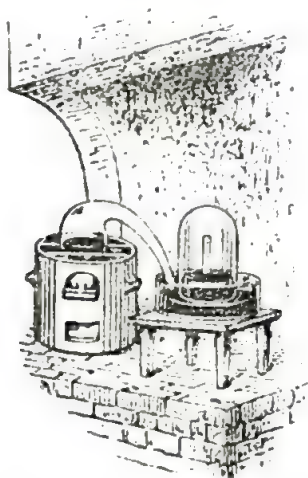
În anul 1674 intervine în această problemă medicul și chimistul englez John Mayow (1645—1679), care, explicând constatările sale asupra combustiei, susține că aerul conține „spiritus nitro-aereus“ (oxigenul de mai târziu) și că el se consumă în respirație și ardere. Acest „spiritus“ se găsește și în salpetru și în acizi și arată că animalele îl „absorb în sânge“.

Cițiva ani mai târziu, în 1678, O. Borch susține și el că încălzind salpetru se degajă un „aer“, iar peste o jumătate de secol (în 1726) Stephen Hales (1677—1761) colectează deasupra apei „gazul“ obținut prin încălzirea salpetrului, deși credea că este un aer obișnuit. Tot în același fel (din salpetru) îl obține, în 1774, farmacistul francez P. Bayen care și menționează acest fapt în „Journal de Physique“ din Paris.

Din păcate, nici unul din toți cercetătorii menționați mai sus nu au dat importanța cuvenită acestui „aer“ — oxigenul — și nu i-au studiat proprietățile.

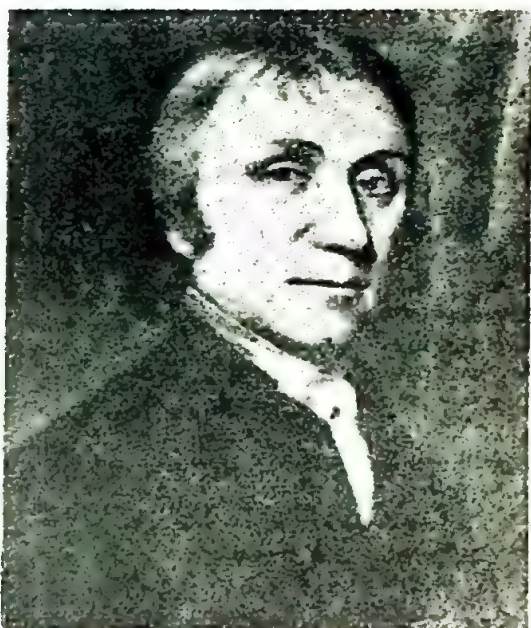
Dar tot în acest an, 1774, chimistul englez Joseph Priestley (1733—1804), care făcuse până atunci și importante invenții, în primul rând în aparatura de laborator (dintre care cea care avea să se dovedească de importanță deosebită a fost aparatul prin care se culeg gazele preparate în diferite retorte, nu deasupra apei în care cele mai multe se dizolvă total sau parțial, ci deasupra mercurului). El descoperă amoniacul gazos („aer alcalin“), acidul clor-

hidric gazos („aer acid“), unii oxizi de azot, iar în 1774, „aerul deflogisticat“, care nu era altceva decât oxigenul. Dar Priestley, om de știință cu multă experiență și cu bogate cunoștințe în practica de laborator nu se mulțumește cu constatările făcute de predecesori, ci procedează metodic. Pune o cantitate de oxid roșu de mercur într-o capsulă pe care o introduce sub un clopot de sticlă aflat



Experința lui Lavoisier asupra compoziției aerului.

cu gura în jos, scufundat parțial în mercur, din care se scosese aerul. Dar oxidul de mercur, așa cum arătase von Sultzbach încă din 1489, trebuia încălzit. Priestley rezolvă în mod ingenios acest lucru, concentrând cu o lentilă puternică razele solare și fixează focarul chiar pe oxidul de mercur din capsulă. Scăderea nivelului de mercur arăta că avea loc o degajare de gaze. Priestley prin lucrări de mare meticulozitate constată că : 1) gazul este foarte agreeabil respirației ; 2) O bucată de cărbune aproape stins și apoi o luminare aprinsă ard în acest gaz cu flacără deosebit de puternică. Priestley își dă seama că este vorba de un corp nou și-l numește „aer deflogisticat“. Avînd experiența victii științifice, Priestley comunică Academiei de Științe descoperirea sa astfel : „La 1 august 1774 m-am



strădui să extrag aerul din mercuris calcinatus per se (așa se numea oxidul roșu de mercur n.n.) și am găsit că cu ajutorul acestei lentile aerul a fost eliminat foarte rapid". După ce mai descrie aparatura, încheie : „Dar ce m-a surprins, mai mult decât aş putea spune, a fost aceea că o luminare arde în acest aer cu o flacără remarcabil de strălucitoare". Iată de ce Priestley este considerat, și pe drept cuvânt, adevăratul descoperitor al oxigenului căci :

1) și-a dat seama că nu este un „aer" obișnuit, ci un „aer nou" :

2) i-a determinat principalele proprietăți :

3) și-a comunicat descoperirea unui înalt for științific, menționind și data certă : 1 august 1774 (fapt ce se va dovedi foarte important).

Așa cum se va arăta pe larg la capitolul halogeni, tot în anul 1774, chimistul suedez C. W. Scheele descoperise clorul prin încălzirea piroluzitei (bioxidului de mangan) cu acid clorhidric. Dar Scheele nu se mulțumește să tra-



teze bioxidul de mangan cu acid clorhidric, ci îl tratează și cu acid sulfuric, în acest din urmă caz se obține oxigen, pe care Scheele avea să-l numească „aer de foc“.



În anul 1774, cînd s-a sărbătorit în M. Britanie cea de a 200-a aniversare a descoperirii oxigenului de către Priestley s-au dat și date amănunțite asupra cercetărilor chimistului suedez Scheele făcute în legătură cu oxigenul. Este cert că Scheele și-a tipărit în 1777 cartea sa *Experiințe și observații asupra diferitelor părți ale aerului*, în care scrie și despre oxigen. Dar cei care au examinat notele de laborator ale lui Scheele au constatat că din revista „Manuscripts 52“ (1771) și „Manuscripts 53“ (1772) reiese că chimistul suedez obținuse oxigen în 1771, deci cu 3 ani înaintea lui Priestley, tratînd bioxidul de mangan cu acid sulfuric.

În 1772, Scheele obține oxigen și prin încălzirea salpetrului. În martie 1773 trimite o scrisoare detaliată cu lucrările sale asupra aerului, prietenului său, chimistul suedez J. G. Gahn (care descoperise manganul, iar Scheele împreună cu Gahn acidul fosforic din oase), în care se plînge că editorul îl tot amină cu publicarea lucrării sale *Aer și foc*. Această scrisoare o expediază și chimistului T. Bergman (1735—1784), mare somitate în chimia analitică a epocii. La 12 mai 1774 el trimite și Academiei Suedeze o notă care se publică în iulie 1774. Astfel, în volumul 2 din „Nova Chimica Acta“ din 1775 se arată că în iulie 1774 (deci înaintea lui Priestley), Scheele a obținut un „aer“ încălzind oxidul roșu de mercur.

Lavoisier ia cunoștință de descoperirea lui Scheele. O repetă și ajunge la același rezultat. Dar în toamna anului 1774, englezul Priestley merge în vizită la Paris, unde se întâlnește în casa Lordului Shelburne, cu Lavoisier. Cu această ocazie, chimistul englez povestește despre descoperirea sa, pe care Lavoisier, de asemenea, o înregistrează imediat și-și dă seama de importanța pe care o prezintă. Acasă repetă experiența confirmîndu-se totul precum spusese Priestley. Publică imediat o notă în „Rozier's Journal“ din mai 1775. Priestley face prima publicare în noiembrie

1775 (deci după Lavoisier). Cartea lui Scheele, în care erau descrise pe larg experiențele sale în legătură cu oxigenul apare abia în 1777.

Aceste suprapuneri de experiențe și decalaje în publicarea rezultatelor experiențelor a dat naștere la o serie de dificultăți și neplăceri.

Lavoisier avea să scrie : „Acest aer pe care și Priestley l-a descoperit aproape în același timp cu mine și eu cred chiar înaintea mea“ înlătură unele acuzații că Lavoisier ar fi luat descoperirea lui Priestley pe numele său.

Dar confuziile ce au urmat descoperirii oxigenului de către Priestley și Scheele se datorează mai ales faptului că acești mari chimiști erau susținători devotați ai teoriei flogistice și astfel nu au știut să acorde acestei descoperiri importanța cuvenită. Teoria flogistică a lui Stahl, emisă sub firma finală în 1723, arăta că și metalele sînt formate din două părți : un var (oxidul metalic de astăzi) diferit la fiecare metal și un principiu inflamabil comun tuturor metalelor, numit flogistic. Prin prisma acestei teorii, combustia nu era altceva decît eliberarea flogisticului din corpurile care ard. Astfel, atît Priestley, cît și Scheele interpretează descoperirea oxigenului, eliberat prin încălzirea oxidului roșu de mercur, în sensul că s-a eliminat flogisticul ; de aceea și oxigenul eliberat era considerat „aer deflogisticat“.

Lavoisier, care cu mult timp înainte constatasese falsitatea teoriei flogistice și făcuse experiențe numeroase pentru a arăta fundamentul ei greșit, sesizează imediat ce importanță deosebită avea oxigenul pentru răsturnarea definitivă a acestei teorii, pe care o și înlocuiește, puțin mai târziu, cu teoria oxidării care s-a impus greu, dar care este valabilă și astăzi.

Tot Lavoisier dă „aerului deflogisticat“ denumirea de oxigen (care provine de la *oxus* = acid și *gennao* = produce, deci producător de acizi). Denumirea aceasta nu a fost fericită și ea provine dintr-o eroare a marelui chimist francez. El considera că toți acizii conțin oxigen. Aceasta din cauză că se cunoșteau acizii sulfuric, azotic, fosforic etc., care toți conțineau și oxigen, iar acidul clorhidric (acidul muriatic) era considerat că și el conține oxigen.



ANTOINE LAURENT LAVOISIER ÎN LABORATORUL SĂU

Adevărata constituție a clorului, descoperit de Scheele, în 1774, avea să fie lămurită de Davy abia după moartea lui Lavoisier.

Astfel, în loc de a se interpreta combustia prin teoria flogistică, Lavoisier o înlocuiește prin teoria oxidării.

Teoria flogistică : metal = var (oxid) + flogistic

Teoria lui Lavoisier : metal + aer deflogisticat (oxigen) = oxid metalic.

Acesta a fost punctul de răscruce al chimiei : descoperirea oxigenului a prilejuit răsturnarea teoriei flogistice, care a frânat un secol progresul chimiei.

Iată de ce Thomas Kuhn a scris : „Dacă Scheele și Priestley nu ar fi descoperit oxigenul, Lavoisier l-ar fi inventat”. Marce gânditor al materialismului dialectic, F. Engels avea să scrie despre Priestley și Scheele : „ei au descoperit elementul care putea răsturna teoria flogistică

și să revoluționeze chimia. Lavoisier este însă acela care, pentru prima dată, a pus chimia pe picioare, fiindcă în perioada flogistică, chimia stătea pe cap.

Oxigenul a fost lichefiat în anul 1875 de L. Cailletet și, separat, de R. Pictet, la  $-183^{\circ}\text{C}$  și solidificat de J. Dewar în 1911, la  $-218^{\circ}\text{C}$ .

Ozonul, starea alotropică a oxigenului cu molecula formată din trei atomi a fost descoperit în 1783 de Van Marun, făcînd să treacă scintei electrice printr-un tub de oxigen. Ozonul are un miros particular, de aici și denumirea sa care provine de la *Ozein* — a avea miros.

În anul 1840, chimistul german Ch. F. Schönbein descoperă ozonul în oxigenul care se degajă în timpul electroлізу apei. După cum a arătat chimistul american W. P. Bless, în 1914, ozonul este un antiseptic slab al alimentelor.

Prezența ozonului în atmosfera înaltă a Pămîntului a fost semnalată în 1913 de fizicianul francez Ch. Fabry, dar teoria formării ozonului atmosferic avea să fie elaborată abia în 1930 de geofizicianul american S. Chapman.

#### b) METALE

În acest subcapitol sînt prezentate un număr de șase elemente care nu au putut fi cuprinse în alte grupe mai omogene sau mai bine justificate din punct de vedere științific. Toate aceste elemente sînt metale și anume: cobaltul, nichelul, manganul, molibdenul, telurul și wolframul. Ele au fost descoperite în perioada 1735—1739. Primele patru de chimiști suedezi, fapt ce arată importanța care se acorda chimiei în această țară în perioada respectivă. Telurul a fost descoperit de un transilvănean sas din Sibiu, iar wolframul de doi frați spanioli.

### COBALTUL

Unele minereuri de cobalt erau cunoscute din Antichitate și au atras atenția probabil din cauza coloritului lor seducător. Compuși ai cobaltului se foloseau în vechiul



Egipt la colorarea sticlei în albastru și apoi la prepararea smaltului. Bucăți mici de sticlă albastră, cu conținut de cobalt, au fost găsite în mormîntul faraonului Tutankhamon, deci cam cu 1400 ani î.e.n.

Mai tîrziu, în Evul mediu, cînd în cîte o mină se descopereau astfel de minerale, minerii le blestemau, căci oricît îl prelucrau nu se putea obține din el nici un fel de metal. Ajunseser să fie considerat că conține un „spirit rău“. Aceasta poate și datorită faptului că minereurile de cobalt conțineau și mici cantități de antimoniu, bismut, nichel, cupru, arsen și sulf, elemente ce complica prelucrarea. Alte minerale importante de cobalt sînt smaltina, o arseniură de cobalt ( $\text{As}_2\text{Co}$ ) și cobaltina o combinație de arsen-cobalt-sulf ( $\text{CoAsS}$ ).

De altfel, și numele de cobalt provine de la „kobold“, care avea sensul de mineral fals. Acest nume apare în scrierile atribuite lui Basilius Valentinus, ale lui Paracelsus și ale lui Agricola în *De re metalica*.

În secolul XVI-lea, Christoph Schurer redescoperă, după trei milenii, sticla colorată folosită în Egiptul antic a cărei rețetă nu se mai cunoștea. Această sticlă se obținea din compusi ai cobaltului care au fost folosiți apoi și în ceramică. Bernard Palissy, marele ceramist francez, folosea și el acești pigmenți la fabricarea smaltului.

Și astfel ajungem la anul 1735, cînd un chimist, George Brandt (1694—1768) (a nu se confunda cu H. Brand, descoperitorul fosforului), analizează în mod temeinic minereurile de cobalt care se găsesc, de altfel, destul de răspîndite în Scandinavia și descoperă metalul căruia i se datora colorarea sticlei. Îl numește „cobalt rex“, din care a rămas numele cobalt. G. Brandt comunică în același an Academiei de științe din Uppsala descoperirea noului element, menționînd că este „diferit de bismut“. A fost izolat însă cu 7 ani mai tîrziu. De cobalt se ocupă, după 1780, Bergman și apoi Liebig și Wöhler.

Dar dacă în natură nu se găsește cobalt necombinat, în schimb el a fost descoperit în stare pură în unii meteoriți, alături de nichel. Analizele recente au arătat că cobaltul face parte și din compoziția vitaminei  $\text{B}_{12}$ .



## NICHELUL

Istoria nichelului este asemănătoare cu a cobaltului. Cunoscut, ca și acesta, sub formă de combinații încă din Antichitate, nichelul nu a putut să fie izolat sub formă metalică în acea epocă. Mai mult, în regiunile în care s-a folosit din vremuri vechi fierul meteoric, totodată s-a folosit, fără a se ști acest lucru și nichelul, căci cele două metale se găseau împreună în meteoriți, așa cum a arătat în 1799 J.L. Proust.

Nu este exclus ca el să fi fost cunoscut de chinezi din timpuri foarte vechi, chiar înaintea erei noastre, căci chinezii preparau un aliaj numit *pak-fong*. Acest aliaj care însemna „cupru alb” conținea 15% nichel, celelalte componente fiind cuprul și zincul.

În Europa, nichelul începe să apară în secolul XVII-lea sub denumirea de „kupfer-nichel” și nu se putea prelucra în nici un fel pentru extragerea cuprului după procedeele cunoscute. În orice caz, minereurile de nichel erau considerate ca minereuri de cupru. Erau de culoare roșie-brună, asemănătoare cu cele de cositor și se foloseau la fabricarea sticlei verzi. De altfel, și aliajul realizat mai târziu, din cupru, nichel și zinc sau mangan, cunoscut sub numele de „nichelină”, dizolvat în acizi dă o culoare verde. Nichelină se numește însă atât mineralul nichel-arsen, cât și aliajul menționat.

Minerale de nichel, ca și cele de cobalt, se găseau în Suedia. Tot așa cum din minerale de cobalt chimistul suedez Brandt a descoperit cobaltul, un alt chimist suedez, Axel F. Cronstedt (1722—1765) a descoperit, în 1751, nichelul din minerale de nichel.

Cronstedt constată că soluțiile vitriolice ale acestor minerale sînt diferite față de cele ale cuprului. Introducînd în astfel de soluții o placă de fier, observă că nu se depune cupru metalic roșu, ci, spre surprinderea sa, un alt corp. Tot el observă că nichelina (arseniura de nichel) dacă sta mai mult timp la aer umed se acoperea cu mici cristale verzi. A desprins cu grijă aceste cristale, apoi le-a prăjit obținînd oxid de nichel; acesta redus cu mangal eliberează un metal care nu seamănă cu cuprul. După ce

studiază proprietățile chimice și magnetice ale noului metal, descoperind că este atras de magnet ca și fierul, Cronsted întocmește un amplu memoriu pe care-l înaintează Academiei de științe din Stockholm, propunând totodată noului metal numele de nichel.

Noua descoperire este acceptată în Suedia, dar nu și în Franța, unde B. C. Sage în 1773 și apoi A. G. Monnet susțin că nichelul este un amestec de cobalt, arsen, fier și cupru. Doi ani mai târziu, T. Bergman arată că nu este vorba de un amestec de metale cunoscute, ci este un metal nou. Elevul lui Cronstedt, J. A. Arfvedson (care avea să descopere mai târziu litiul) susține concluziile profesorului său. În stare foarte pură, nichelul este obținut abia în 1804 de Richter.

În anul 1820, M. Faraday observă că nichelul adăugat oțelului conferă acestuia calități superioare, în special o duritate mai mare. Această calitate „superioară” este folosită și astăzi la aliajele de blindare.

În 1823, pe piața metalurgică apare un aliaj nou numit „argentan”, compus din cupru-zinc și nichel, care seamănă cu argintul și de aceea se mai numea și „argint de China” sau „argint german”. Această invenție se datorează premiului ce s-a oferit pentru descoperirea unui metal asemănător cu argintul și care să aibă rezistență la oxidare și coroziune. Astăzi acest aliaj este cunoscut sub numele de alpaca.

În 1834, Beetger inventează nichelajul, iar proprietățile anticorozive ale acestei acoperiri dau o primă utilizare importantă nichelului.

Prelucrarea nichelului era grea, în primul rând din cauza punctului său ridicat de topire  $1452^{\circ}\text{C}$ . În 1865, Joseph Wharten constată că nichelul poate fi făcut maleabil prin adăugare de magneziu.

Astfel nichelul își croiește drum spre utilizări tot mai importante în tehnică și de aceea el devine tot mai solicitat. Dar unde se găsește el? Cantități mici de nichel se exploatau în mina La Motte din Missouri (S.U.A.), de unde se trimitea în Anglia pentru prelucrare. În 1877, francezii descoperă nichel în Noua Caledonie, iar în 1856 zăcămintele

bogate în Ontario (Canada). Apare apoi și nichelul din U.R.S.S. și Cuba. Astăzi peste 3/4 din nichelul lumii îl dă Canada.

În încheiere menționăm că Cronstedt, descoperitorul nichelului, face o nouă clasificare științifică a mineralelor în care însumează proprietățile lor fizice, formă, colorit, tărie, dar pe baza componenței lor chimice. El este considerat ca fondatorul sistemului mineralogic pe bază chimică.

## MANGANUL

Istoria manganului are asemănări cu cea a cobaltului și a nichelului. Compuși ai acestuia erau cunoscuți din Antichitate, iar manganul a fost și el descoperit de un chimist suedez.

Pliniu pomeneste de o substanță asemănătoare magnetitei (care însă nu avea proprietăți magnetice) și care era folosită la colorarea sticlei și pe care o numește „magnes”. Ea era cunoscută și în Egiptul antic. Era vorba despre piroluzită ( $MnO_2$ ), care era confundată cu magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Pliniu o numește „magnesia nigra”. Colorarea sticlei în verde nu se datora de fapt acestui compus al manganului, ci impurităților de fier pe care le conținea. căci sărurile de mangan dau sticlei o colorație brună. Minereurile manganului rămăneau în continuare confundate cu cele de fier.

Alchimiștii arabi din Evul mediu fac un pas înainte. Ei disting magnetitul de „magnesia alba” (oxidul de magneziu). În scrierile lui Basilus Valentinius apare numele piroluzită, care se folosește și astăzi. B. Valentinius și apoi alți alchimiști erau convinși că este vorba de un minereu de fier.

În anul 1740, chimistul german J. K. Pott (1692—1777), crescut în concepția flogistică a lui Stahl, credea că „piroluzita constă din flogitic și un pământ oarecum asemănător cu alaunul”. Pott este cel dintâi care arăta că piroluzita nu conține fier. Mai mult, el prepară, pornind de la

piroluzită, unii compuși ai manganului din care menționăm permanganatul de potasiu. Totuși, Pott nu-și dă seama că este vorba de un element nou. Scheele avea să numească soluțiile provenite din permanganat, cu variația lor de culori albastru-roșu-verde, „cameleonul mineral“.

Urmează anul 1774, anul clarificărilor. C. W. Scheele face experiențe cu piroluzită. Din acest mineral pe care-l tratează cu acid clorhidric descoperă clorul, iar prin tratare cu acid sulfuric obține oxigenul. Scheele arată că metalul rămas este un element nou, necunoscut pe care în același an — 1774 — Johan Gottlieb Gahn, prietenul său, îl izolează calcinând piroluzita cu mangal și-l numește „manganesium“, numire ce a fost apoi scurtată de Buttmann la „mangan“ :



Dar mangan sub formă pură avea să obțină prima dată chimistul J. F. John, în 1807.

Obținerea acestui metal în cantități mai mari nu s-a făcut decât din 1897, când Greenze și Wahl reduc bioxidul le mangan cu aluminiu metalic prin metoda aluminotermiei lui N. Goldschmidt (1861—1923) după reacția :



Încep să fie cunoscute o parte din proprietățile noului metal. El se aliază cu oțelul și-i mărește duritatea, se folosește la dezoxidarea cuprului și nichelului, iar permanganatul de potasiu devine un extrem de puternic agent de oxidare.

În industria siderurgică apare o mare cerere de mangan. Vechile surse care alimentau nevoile industriei sticlei nu mai sînt suficiente. Prospectîndu-se noi regiuni, se descoperă zăcămintele engleze de la Tavistock, apar altele în Franța, Germania și Spania. În 1879 se descoperă și în Rusia, în sudul Caucazului zăcămintele uriașe, iar în 1897 în Brazilia. Astăzi producția de minereuri de mangan depășește 8 mil. t./an, U.R.S.S. ocupînd primul loc în lume în producția acestui metal.

## MOLIBDENUL

Denumirea molibdenului vine de la grecescul „molybdos” care se da galenei și altor minerale de plumb. Această denumire se întâlnește în scrierile lui Pliniu și Dioscoride.

Până la mijlocul secolului al XVIII-lea, molibdenitul, un mineral cenușiu cu strălucire metalică, se confunda cu grafitul, cunoscut sub denumirea de „plumbago” sau plumb negru. Sub această denumire se înțelegeau, de altfel, toate substanțele minerale care lăsa, ca și plumbul, urmă neagră pe hîrtie. Abia în 1785, B. Pelletier avea să arate în mod neîndoios, că molibdenitul este sulfură de molibden ( $\text{MoS}_2$ ).

În 1778, C. W. Scheele este atras și el de acest mineral și de asemănările sale cu alte minerale. Tratînd molibdenitul cu acid acetic constată că se formează un „pămînt particular alb”. Deci molibdenitul este diferit de „plumbago” și de grafit. Scheele constată că acel „pămînt alb” are proprietăți acide și fiind convins că a descoperit acidul din mineralul respectiv, îl și numește „acid molibdic”. Avea să constate însă mai tîrziu că este vorba de oxid de molibden ( $\text{MoO}_3$ ), pe care l-a numit „terra molybditene”.

Tot Scheele în *Tratat asupra molibdenului* avea să arate (în 1779) că mineralul molibden este sulfură de molibden.

Dar prietenul și colaboratorul lui Scheele, R.J. Hjelm, la sugestia maestrului său merge mai departe, reduce acidul molibdic cu cărbune și ajunge în 1781 la molibden metalic, care arăta ca o pulbere. Era amestecat cu cărbune, deci foarte impur și practic neprelucrabil.

Scheele anunță pe T. Bergman, încă din 1781, că Hjelm a obținut molibden prin reducerea acidului molibdic, dar în scrierile de mai tîrziu, probabil din cauză că s-a întîrziat publicarea rezultatelor acestei experiențe, data descoperirii acestui metal este anul 1782. De altfel, în acest an Hjelm trece ca director al laboratorului de chimie al Biroului de mine al Suediei.

În 1785, B. Pelletier arătase că mineralul cunoscut sub numele molibdenit este sulfura acestui metal, iar acidul



molibdic obținut de Scheele nu se găsește ca atare în mineral, ci el se produce prin oxidarea sulfurii de molibden.

Abia în 1907, Fink face reducerea oxidului de molibden ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ) cu hidrogen și obține molibdenul ca metal maleabil. Întrebuințările sale cele mai importante sînt în industria becurilor electrice și la obținerea aliajelor speciale cu oțelul.

## TELURUL

Istoria telurului prezintă pentru noi un interes cu totul special : a fost descoperit dintr-un minereu cunoscut pentru prima dată în Transilvania, prin experiențele făcute la Zlatna și Sibiu de către transilvăneanul sas Franz Joseph Müller, înnobilit apoi ca baron von Reichenstein.

La începutul secolului al XVIII-lea, un cioban român Ion Armindean (sau Ion Armenian) descoperă la Săcărimb un loc cu minereuri de aur. În 1747, baronul Ignat von Born nascut la Cluj, în 1742, care după studii făcute la Sibiu și Viena ajunge un foarte apreciat minerolog și metalurgist, începe extragerea de aur și pirită din acel loc. Dar aurul conținut în aceste minerale prezenta dificultăți serioase la separare. Se fac analize de către Borzony, Mathew și apoi Böhm și nu se poate găsi explicația.

În anul 1782, F. J. Müller, nascut în Sibiu în 1740, după ce studiasse dreptul și filozofia la Viena și apoi Școala de mine de la Chemnitz (azi Stianika Banska. în R.S. Cehoslovacă) ajunge în 1775 inspector general al minelor, topitoriilor și salinelor din Transilvania.

Fiind pasionat și de problemele științifice și tehnologice, se ocupă de minereul cu pricina, care avea o culoare albastru-alb și care era numit „aurum problematicum“, „aurum paradoxum“ sau „aurum album“, deci influențe puternice ale alchimiei.

După analizele făcute de A. von Ruprecht, aceasta ajunge la convingerea că minereul conține antimoniu. Franz Müller, după numeroase analize făcute cu posibilitățile tehnice de atunci din Sibiu, arăta că nu este un mineral de antimoniu, ci o sulfură de bismut. Încălzind mi-

neralul cu azotat de sodiu și acid tartric nu se obțineau antimoniu, iar colorarea flăcării în albastru și faptul că forma cu mercurul un amalgam dovedea că nu este stibiu.

Totuși, nu pare chiar convins de aceasta și, de aceea, continuă experiențele și ajunge la concluzia că mineralul cu pricina nu conține nici antimoniu, nici sulfură de bismut, că aurul este principalul component, dar că mai conține încă un metal necunoscut. Care era acest nou metal? Mai lucrează încă trei ani și face peste 50 de experiențe din care constată că la încălzire mineralul degaja un miros înțepător. Tratat cu acid sulfuric, mineralul lua o culoare roșie, iar la adăugarea de apă în această soluție, se depunea un precipitat negru.

Dar F. Müller dorește o confirmare a concluziilor sale și trimite o mostră celui mai cunoscut chimist analist al epocii, suedezul Torbern Bergman. Din mostra primită, care de altfel era prea mică, Bergman nu a putut să arate decât faptul că mineralul nu conține antimoniu. Era anul 1784, an în care chimistul suedez se stinge din viață și lucrurile tot nu au fost clarificate. Pentru aceasta mai trebuiau să treacă încă 15 ani.

F. Müller peste 12 ani, deci în 1796, trimite o altă mostră chimistului M. H. Klaproth, la Berlin. După o serie de experiențe, la 25 ianuarie 1798, Klaproth (care în 1789 descoperise uraniul) citește în fața Academiei de științe din Berlin un memoriu asupra minereurilor de aur de lângă Zlatna din Transilvania, în care arată că minereul de aur din zona respectivă conține un metal nou pe care-l numește telur (tellus = pământ) și că acest nou metal a fost descoperit de F. J. Müller von Reichenstein în 1782.

Cam în același timp, un alt chimist, profesor la Universitatea din Pesta, Paul Kitaibel (1757—1815), fără a cunoaște lucrările lui F. Müller face și el experiențe cu un mineral de telur din regiunea Pilsen și pe care-l numește „molibdenit argintifer”. În 1789, ajunge și el la concluzia că este vorba de un element nou, de aceea, după ce ia cunoștință de memoriul lui Klaproth despre descoperirea telurului îi scrie, dar neprimind informații sufi-

ciente, îl acuză pe chimistul german că-și asumă paternitatea descoperirii noului element.

Dar M. H. Klaproth îi răspunde, încheind scrisoarea cu fraza : „Nu am spus acest lucru nicăieri, din contră, am explicat sus și tare că paternitatea acestei descoperiri revine lui Müller von Reichenstein“. P. Kitaibel este astfel lămurit că Müller făcuse înaintea sa această descoperire.

Minereul care a dus la descoperirea telurului și nu permita separarea aurului fusese descoperit în mina Fața Băii din Săcărîmb (lingă Zlatna). El a fost numit „săcărîmbit“ sau „naghiagit“ (atunci Săcărîmbul avea și denumirea maghiară Nagyag).

Compoziția chimică a săcărîmbitului era într-adevăr foarte complexă — aur, plumb, telur, antimoniu și sulf  $[Au Pb_7 (Te Sb)_5 S_9]$ . Mai târziu s-a descoperit la Baia de Arieș un alt mineral de aur și telur — silvanitul (de la Transilvania), cu compoziția  $AuAgTe_6$ , deci telurura de aur și argint, acesta fiind mineralul cu cea mai mare concentrație de telur cunoscut pînă astăzi. Ulterior au mai fost descoperite minerale cu telur în Australia de Vest și în Colorado, Caucaz, Japonia, dar nici unul nu are o compoziție atît de complexă ca săcărîmbitul.

Este curios că în alte țări, în mineralele de telur, acesta este combinat cu bismut, sulf, cupru, nichel, mercur și numai în Ardeal este combinat cu aurul sau cu argintul, dovedindu-se astfel că telurul este între puținele elemente care se găsește combinat cu „regele metalelor“ (pe lângă argint, cupru, seleniu, sulf).

Din utilizările telurului, care s-au extins între timp, menționăm acțiunea sa ca agent de vulcanizare a cauciucului, dezoxidant al plumbului, în construcția de termoelemente, antidetonant la benzine superioare, apoi în fotografie, ceramică și în medicină (la tratarea leprei).

## WOLFRAMUL

Încă înainte de descoperirea wolframului, la prelucrarea unor minerale pentru extragerea cositorului apăreau unele greutăți. Mai târziu avea să se constate că ele

proveneau din faptul că aceste minerale erau amestecate cu un mineral de wolfram. De altfel, și denumirea de wolfram provine de la Wolf, Wolfen (lup, diavol), iar după credința alchimiştilor epocii „schaum der Wolfes“ (spuma lupului) expresie pe care o menționează și G. Agricola, denumirea de wolfram fiind introdusă de Ercker.

În Suedia, pînă la Scheele se cunoștea un mineral ce se numea „tungsten“ care însemna piatră grea (*tung* = greu și *sten* = piatră), evident din cauza greutății specifice mari. Această denumire a fost dată de Cronstedt, în 1758.

În anul 1781, C. W. Scheele, permanent curios în ceea ce privește compoziția chimică a diferitelor corpuri, se apucă să studieze și mineralul de tungsten, pe care-l tratează cu hidroxid de potasiu și apoi cu acid azotic, obținînd un precipitat. Scheele arată că acest mineral (care era în realitate wolframat de calciu  $\text{WO}_4\text{Ca}$ ) conține un acid particular pe care-l numește „acid tungstic“. Wolframatul de calciu avea să fie numit apoi „scheelit“, în cinstea marelui chimist suedez Scheele.

În același an, un alt chimist, tot suedez, T. Bergman arată că „acidul tungstic“ este un oxid al unui element nou, încă necunoscut.

În anul 1777, doi chimiști spanioli, frații José și Fausto d'Elhujar, încep să studieze mineralogia și chimia la Paris, la J. Proust și C. L. Berthollet, de unde trec la Școala de mine de la Freiburg, la prof. A. Werner, iar în 1782, în Suedia, la Uppsala, la T. Bergman. Acești doi tineri spanioli reiau experiențele lui Scheele și ținînd cont de observațiile lui Bergman continuă cercetările. Reziduul pe care-l obținuse Scheele (care era oxidul de wolfram,  $\text{WO}_3$ ) era redus cu carbon și rezulta metalul impur. Astăzi această reducere se face mult mai simplu cu hidrogen, rezultînd metal foarte pur.

Wolframul, din cauza punctului ridicat de topire (aproximativ  $3\,400^\circ\text{C}$ ) nu-și găsește decît tirziu aplicații industriale. Din 1815 se obțin aliaje fier-wolfram cu calități superioare. La expoziția mondială de la Paris din 1900 s-au prezentat diferite obiecte făcute cu wolfram, reieșind astfel și progresele realizate pînă la acea dată. În stare

pură, wolframul se obținuse abia în 1909 de Colddige și era mai scump decât argintul.

Wolframul se întrebuintează apoi cu rezultate deosebite la confecționarea unei lămpi de încălzit în industrie și ca filament la becurile electrice. Adevăratele succese ale acestui metal avea să le dea însă folosirea lui la fabricarea oțelurilor speciale.

Dintre compuşii wolframului trebuie menționați wolframatul de sodiu, care pulverizat peste textile le face neinflamabile, fapt extrem de important în unele sectoare industriale și wolframatul de plumb, utilizat în pictură ca pigment alb.



## IV. METALELE PLATINICE

În tabelul lui Mendeleev, familia metalelor platinice, ruteniu, rodiu, paladiu, osmiu, iridiu și platina se găsește în grupa a 8-a, după fier, cobalt și nichel cu care, de altfel, prezintă și unele asemănări.

Înrudirea puternică dintre metalele platinice se manifestă nu numai în proprietățile lor și ale compușilor lor, dar, lucru mult mai rar, chiar în natură ele se găsesc toate, evident în proporții diferite, laolaltă.

Ca și gazele rare din atmosferă, unde argonul (care ar deține rolul platinei) este întotdeauna însoțit, evident, în proporții mult mai mici, de neon, kripton, xenon, heliu, tot așa și platina este întotdeauna aliată cu metalele grupei sale.

Indiferent că se găsește în nisipuri aluvionare sau în pământ, concentratele de platină au aproximativ următoarea compoziție chimică :

$Pt = 76,4\%$ ,  $Ir = 4,3\%$ ,  $Pd = 1,4\%$ ,  $Os = 0,5\%$ ,  
 $Ru = 0,4\%$ ,  $Rd = 0,3\%$ , apoi  $Au = 0,4\%$ ,  $Cu = 4,1\%$  și  
 $Fe = 11,7\%$ , restul nisip.

Aurul se îndepărtează prin amalgamare, dar separarea metalelor platinice se face cu multe dificultăți ; de aceea și descoperirea lor s-a făcut relativ greu. Concentratele de platină din Munții Urali au un procent mai ridicat de platină (aprox.  $87,3\%$ ) și nu conțin aur și cupru decât în cantități extrem de mici.

Grupa metalelor platinice se împarte, după greutatea specifică, în două subgrupe : grupa celor „ușoare” cu greutatea specifică în jurul lui 12 (ruteniu, rodiu și paladiu) și grupa celor „grele” (osmiu, iridiu și platina) cu greutatea specifică aprox. 22. În tabelul lui Mendeleev, platina se

încep să se găsească cu aurul, iar paladiul cu argintul și, într-adevăr, ele se găsesc uneori împreună și în natură. În minele de aur și de argint, de foarte multe ori se obțin și mici cantități de platină.

Dacă despre platină există păreri că ar fi fost cunoscută încă din antichitate și apoi folosită chiar de unii alchimisti, acest metal apare în mod cert în scrieri științifice la mijlocul secolului al XVIII-lea.

Celelalte cinci metale platinice au fost descoperite astfel : două — paladiul și rodiul — de W. H. Wollaston în 1803, alte două — iridiul și osmiul de S. Tennant în 1804, iar ruteniul mult mai târziu, în 1844, de K. Klaus.

## PLATINA

În anul 1790, călugărul italian Angelo Maria Cortenovis (1727—1801), studiind vechi manuscrise antice, ajunge la concluzia că platina era cunoscută în lumea antică și că denumirea greacă *electrum* ar desemna acest metal. Alți autori, între care și M. H. Klaproth, susțin că „*electrum*”, reprezintă un aliaj de aur (64%) și argint (36%).

Pliniu cel Bătrîn, în *Historia Naturalis*, descrie sub numele „*aluta*” un metal alb și greu ce se găsea în nisipurile din Portugalia de astăzi și despre care se susținea că ar fi platină.

Chimistul francez M. Berthelot, analizând compoziția unor obiecte metalice descoperite la Teba, care proveneau din vechiul Egipt, găsește într-un aliaj și prezența platinei. Obiectul provenea din secolul VII î.e.n. Berthelot credea că această platină, care conținea și iridiu și aur, era de origine aluvionară.

Alfred Lucas în lucrarea sa *Ancient egyptian materials and industries* susține și el că platina se cunoștea în vechiul Egipt.

În America de Sud, pe teritoriul Ecuadorului de astăzi, s-au găsit obiecte metalice din perioada precolumbiană, cu o vechime mai mare de 2 000 de ani, care sînt confecționate dintr-un aliaj de aur cu platină.

Obiecte din acestea se găsesc și astăzi în S.U.A. la Muzeul Universității din Pensylvania și în Danemarca la Muzeul Național din Copenhaga.

Prima mențiune scrisă despre platină pare a fi din anul 1557, a italianului Iulius Caesar Scaliger (1484—1558), care descrie un metal găsit în Mexic „pe care nici focul, nici vreun alt artificiu special nu l-au putut transforma în lichid”. (Într-adevăr, platina se topește foarte greu, la 1770°C în vreme ce aurul la 1064°C.)

Cam în aceeași perioadă, Girolamo Cardano (1501—1576) în lucrarea sa *De Subtilitate Rerum* definește metalul ca „o substanță care poate fi topită prin încălzire și care se întărește la rece”, ceea ce înseamnă că mercurul era exclus dintre metale.

William Lewis susține că platina era folosită de alchimişti pentru a „mări” cantitatea de aur.

În anul 1741, Charles Wood, metalurgist și cercetător, procură în Jamaica o bucată de platină provenită din Cartagena (Columbia) și o trimite în Anglia unei rude, Dr. W. Brownrigg, care descrie apoi acest metal și proprietățile sale. Dr. W. Brownrigg prezintă, în 1750, Societății regale de științe din Londra noul metal precum și o sabie cu vârful confecționat parțial din platină. Acest metal „rezistă puterii focului și acțiunii distructive a plumbului”.

În anul 1735, guvernul francez și cel spaniol trimit o expediție științifică în Peru și Ecuador pentru a măsura gradul meridianului de la Quito (oraș în Ecuador, chiar lângă Ecuador) și a stabili lungimea ecuatorului. Unul din participanții spanioli ai expediției era ofițerul Don Antonio de Ulloa (1718—1795), un foarte tânăr și foarte talentat matematician. La înapoiere, vasul este capturat de englezi care confiscă între altele și notițele științifice ale lui de Ulloa pe care însă îl tratează cu multă amabilitate.

Ajuns la Madrid, Antonio de Ulloa cere Amiralității britanice să-i înapoieze manuscrisele. Amiralitatea i le restituie, cum singur scrie: „în totalitate și cu plăcere mi-au înapoiat memoriul, adăugînd că ei nu sînt în război cu artele sau cu știința și nici cu slujitorii lor”.

De Ulloa merge apoi la Londra unde este primit de Martin Folken, președintele Societății regale, fiind apoi ales membru al acestei celebre academii științifice.

În 1748, se publică rezultatele voiajului făcut de Comisia științifică în America de sud. În această lucrare, Jorge Juan arată că de Ulloa a găsit în minele din regiunea Choco (Columbia), platina, un metal particular. Doi ani mai târziu, William Watson împreună cu dl. William Brownrigg publică (la 5.XII.1750) în „Philosophical Transaction” un amplu studiu cementînd cunoștințele acelor ani despre platină, iar în același an (1750) la 13.XII W. Watson prezintă în fața Societății regale un memoriu despre acest „semimetal”, pe care-l numește „platina del Pinto”.

Se menționează că acest nou metal fusese făcut cunoscut încă cu 9 ani înainte (1741) de către metalurgistul Charles Wood și provenea din Cartagena (Columbia).

Așadar, în acte oficiale apare denumirea de „platina del Pinto”, „plata” în limba spaniolă înseamnă argint, iar platina este diminutivul, deci „micul argint” sau „argintelul din Pinto”. Denumirea Pinto era a riului pe malul căruia fusese găsită. Așadar, platina era considerată ca un fel de surrogat al argintului, dar fiind mult mai grea decât acesta se folosea la falsificarea metalelor de aur. La un moment dat, guvernul spaniol, pentru a evita posibilitatea folosirii ei în acest scop, ordonase ca platina să fie aruncată în mare, iar minele din care se extrăgea să fie închise, dar în 1788 același guvern hotărăște ca ea să fie cumpărată, dar cu un preț derizoriu, 40 de cenți uncia (31 grame), pentru a ajunge peste numai cîțiva ani la 150 dolari uncia. Guvernul spaniol, care luptase împotriva falsificării monedelor de aur cu platină, ajunge să facă singur o astfel de operație. Astăzi prețul platinei este aproximativ dublu față de cel al aurului.

Platina devenise una din preocupările oamenilor de știință ai epocii și apoi și a celor de mai târziu.

În 1752, chimistul suedez H. T. Scheffer publică un lung studiu despre platină pe care o numește „aur alb”. În 1754, W. Lewis, iar în 1757, Klaproth descriu pe larg

nu numai platina, dar și compuși ai acestui metal și modul cum ea este atacată de apa regală.

În 1758, chimistul francez Maquer reușește să topească platina și obține un fel de lingou. În 1772, proprietățile platinei și, în special, inoxidabilitatea sa o fac să fie folosită sub formă de fir în laborator. În 1782, Rochon, la Paris, construiește din platină o oglindă pentru telescop, iar în 1784, F. C. Achard prepară pentru prima dată platină de creuzet, folosind la topirea ei arsenicul pe care apoi îl volatilizează.

În anul 1784, P. F. Chabaneau reușește să îndepărteze din platina impură aurul, mercurul, plumbul, cuprul, fierul etc. și să obțină un lingou de platină de 23 kg.

Calitățile platinei, în special punctul ridicat de topire și inoxidabilitatea sa, o impun tot mai mult în laboratoarele chimiștilor. De ea se ocupă și o folosesc A. Lavoisier, T. Bergman, J. Berzelius, Marggraf, Humboldt, iar apoi pentru a descoperi din „impuritățile” sale celelalte metale W. H. Wollaston, Vauquelin, S. Tennant, G. W. Ossan, K. Klaus etc.

Wollaston realizase, între altele, platina maleabilă. Iată de ce, la 27 aprilie 1813, Berzelius îi scrie din Stockholm amicului său din Londra, dr. Marcet :

„Cînd îl vezi pe dr. Wollaston te rog să-i trimiți mii de complimente din partea mea și să-l întrebi dacă n-ar fi posibil să obțin puțină platină maleabilă, neseparată din aliajul ei natural cu Pd, Rh etc., pentru a-mi confecționa un creuzet. Creuzetele pe care mi le-am procurat recent de la Cary sînt dintr-un metal mai pur decît cel pe care l-am avut și tocmai de aceea sînt mai susceptibile de a fi atacate de către alte substanțe”.

După 2 săptămîni dr. Marcet îi răspunde lui Berzelius :

„Wollaston a rîs de ideea că-l rogi să-ți dea puțină platină impură. Mi-a cerut să-ți sugerez să aliezi platina cu puțin argint, ca cel mai sigur mijloc de a-i mări durabilitatea”.

Berzelius ia în serios acest „sfat”, plin de umor britanic, după cum reiese din scrisoarea pe care i-o scrie lui Wöhler la 1.V.1829 :



„În prezent noi revalorificăm toate creuzetele vechi prin metoda Wollaston și merge strună. Îmi închipui că el a râs în sinea lui de metodele greoaie folosite anterior, mai ales că a lui este foarte simplă. Se pare că încălzind partea de jos a creuzetului pînă la incandescență în forja Sefström, formarea bulilor este pe deplin evitată“.

Întrebuințările platinei se extind de la confecționarea vaselor de laborator, la lipituri și în dentistică, iar apoi drept catalizator important în industria chimică. Chimistul german J. Liebig menționa și el importanța platinei: „fără platină nu este posibilă o analiză de minereuri“.

Pînă în anul 1819, toată platina ce se folosea în Europa venea din America de sud și în special din Columbia. În acel an se descoperă mari zăcămintele în Rusia. Din anul 1824, Rusia începe să exporte acest metal prețios și devine cea mai mare producătoare și exportatoare de platină. Considerîndu-l ca metal prețios, între anii 1825—1830, în Rusia au fost introduse monede de platină.

Apar și alte țări producătoare de platină, dintre care menționăm Canada, Africa de Sud, Etiopia (atunci Abisinia). Australia, Sumatra, locul întii fiind însă deținut și istăzi de U.R.S.S.

## PALADIUL ȘI RODIUL

În primii ani ai secolului al XIX-lea, medicul englez W. H. Wollaston (1766—1828), care se ocupa de gută și diabet, se pasionează de fizică, chimie și metalurgie. Arată că niobiul și columbiul este același metal, descrie titanul, studiază barometrele, atmosfera și echivalenții chimici.

Platina devine o atracție deosebită și într-adevăr tinărul medic reușește să inventeze un procedeu pentru a face platina maleabilă, așa cum s-a arătat mai sus. În anul 1803, Wollaston dizolvă platina brută în apă regală, evaporează o mare parte din lichid și apoi adaugă o soluție de cianură mercurioasă, picătură cu picătură, pînă cînd observă că apare un precipitat galben. Separă această substanță, o calcinează și după ce o spală obține un metal alb. Prin încălzirea precipitatului galben cu sulf și borax obține, de

asemenea, mici grăunțe de metal gri pe care-l numește paladiu în cinstea asteroidului care se descoperise în acel an, Pallas.

Dar Wollaston, încurajat de descoperirea paladiului, se ocupă în continuare de platina brută. Ia o bucată din acest metal impur, o dizolvă în apă regală și neutralizează excesul de acid cu sodă caustică. Adaugă apoi clorură de amoniu și obține platina sub formă de cloroplatinat de amoniu. Apoi adaugă cianură mercurioasă și precipită paladiul ca cianură paladoasă,  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ . În continuare filtrează precipitatul, iar excesul de cianură mercurioasă din filtrat îl tratează cu acid clorhidric și apoi îl evaporă la sec. Reziđiuul rămas îl spală cu alcool, dar, spre surpriza sa, rămâne nedizolvată o pulbere de culoare roșu intens.

Se ocupă în continuare de această pulbere și analizând constată că ea este o clorură dublă de sodiu și un metal necunoscut, pe care, din cauza culorii roșii, îl numește „rodiu“ de la cuvântul „rodon“, care în limba greacă înseamnă trandafir. Era însă nevoie de metalul necombinat. Încălzește clorura dublă de sodiu și rodiu și trece un curent de hidrogen care separă sarea dublă, rămânând de o parte clorura de sodiu pe care o spală cu apă și rodiul metalic sub formă de pulbere. Mai târziu reușește să obțină acest metal sub formă de nasture.

Această analiză meticuloasă a platinei brute, făcută înainte cu aproape două secole și care constă din atâtea operații ce aveau să ducă la descoperirea unui metal nou, arată spiritul pătrunzător și viziunea științifică a lui Wollaston.

## IRIDIUL ȘI OSMIUL

Înainte de anul 1803. cînd medicul englez Wollaston descoperise paladiul și rodiul, S. Tennant la care Wollaston era asistent, se ocupa și el de chimie și în special de metalele platinice. El ajunge în anul următor să finalizeze fericit rezultatele unei munci de ani de zile.

Astfel, dizolvînd o bucată de platină brută în apa regală constată că pe fundul vasului rămîne o pulbere neagră cu

luciu metalic. Nu era ceva deosebit, căci acest reziduu se cunoștea, dar toți considerau că este grafit și nimeni încă nu-și luase osteneala să constate dacă este într-adevăr așa. Tennant o examinează însă cu mare atenție și, între altele, o aliază cu plumbul, fapt ce-l face să tragă concluzia că este vorba de un element nou, mai precis un metal nou.

Dar în același an (1803), în Franța, un elev al lui N. L. Vauquelin cu numele Collet Descotils se ocupă și el de acest reziduu ce rămânea la dizolvarea platinei brute în apa regală. Tinărul Descotils face însă un pas înainte. Tratează acest reziduu cu soluția platino-amoniacală și obține un precipitat roșu. Profesorul său, Vauquelin, tratează pulberea neagră inițială cu alcalii și obține un oxid volatil, despre care este convins că este oxidul metalului nou, la care ajunsese și Descotils. Francezii se arată expeditivi și publică rezultatele în toamna anului 1803.

În Anglia, Tennant grăbește și el cercetările și în primăvara anului 1804 comunică Societății regale de științe rezultatele. Pulberea neagră conținea nu un metal nou, ci două „care se pot separa din acțiunea alternativă” a acizilor și bazelor.

Iată cum își prezentase Tennant descoperirea înaltului „științific din Londra” :

„După ce am făcut câteva experiențe, vara trecută, asupra pulberii negre care rămîne după dizolvarea platinei, am observat că aceasta nu este formată din plumbagină așa cum se credea, ci ea constă dintr-un metal necunoscut. Am avut intenția de a-i acorda mai multă atenție în timpul iernii : am relatat rezultatele lui Sir Joseph Banks, cu intenția de a comunica Societății regale imediat ce voi obține rezultate mai concludente.

Ulterior s-au publicat în Franța două memorii, aparținând unul lui M. Descotils și Vauquelin, iar celălalt lui Foureroy. Dl. Descotils și-a îndreptat atenția mai ales asupra efectelor produse de această substanță asupra soluțiilor de platină. A observat că întotdeauna o mică porțiune de metal rămânea nedizolvată în urma acțiunii acidului nitromuriatic asupra platinii ; singurul lucru pe care l-au putut remarca a fost faptul că noul metal dă un precipitat roșu. Dl. Vauquelin a încercat analiza metalului, găsind

același lucru ca și Descotils. Dar nici unul dintre ei n-au băgat de seamă că au fost două metale diferite între ele“.

Tennant dă numele de iridiu metalului observat și de Descotils și Vauquelin, din cauza coloritului variat al sărurilor sale (iridiu în limba greacă înseamnă curcubeu), iar celuilalt metal numele de osmiu din cauza mirosului său special (osmius înseamnă miros).

În tot timpul cercetărilor pentru descoperirea celor patru metale platinice (paladiu, rodiu, osmiu și iridiu), Tennant și Wollaston au colaborat și s-au ținut la curent cu mersul lucrărilor.

Tennant este ales apoi profesor de științe chimice la Universitatea Cambridge.

## RUTENIUL

Asadar, în numai doi ani, 1803 și 1804, doi chimiști englezi reușesc să descopere patru din cele șase metale platinice. Este o încurajare și pentru alți chimiști să se ocupe de analize amănunțite asupra platinei brute. Dar abia peste un sfert de secol mai apare o nouă descoperire și ultima din această grupă. Toate cele cinci metale din această grupă fuseseră descoperite din minerale americane. În anul 1819, descoperindu-se în Rusia, în Munții Urali, bogate zăcămintе de platină, chimiștii ruși sînt curioși să vadă dacă compoziția platinei brute din Urali este aceeași cu a celei americane și mai ales dacă „impuritățile” sînt aceleași.

În aceste condiții, este natural că platina devine de un interes deosebit pentru această țară. Încă în 1828, prof. G. W. Ossun de la Universitatea din Dorpat (azi Tartu) de pe coasta Mării Baltice a Rusiei se ocupă în mod special de această grupă de metale și după o serie de analize anunță că găsise încă trei metale noi pe care le numește pluraniu, ruteniu și poliniu. Era însă prea optimist. Berzelius făcînd analize asupra aceluiași minerale rusești, anunță că nu găsise în afară de platină decît paladiu, rodiu, osmiu și iridiu. Problema rămînea astfel controversată.

În anul 1840, un alt chimist rus în plină maturitate științifică (avea 44 de ani), pe nume Karl Karlovici Klaus (nume scris în literatura occidentală Carl Ernst Claus), proaspăt profesor la Universitatea din Tartu (unde fusese și Ossan) vrea să lămurească controversa dintre Ossan și Berzelius. Klaus este mai norocos. El primește sprijin din partea lui P. G. Sobolevski, un topitor de platină de la Petrograd, care îi dă eșantioane de reziduuri de platină, iar apoi Egor F. Kankrin, secretarul Trezoreriei Statului, îi cedează 8 kg de reziduuri (în care se găseau încă paladiu și rodii, osmiu și iridiu).

Noul pasionat al cercetărilor asupra platinei se ocupă în special de reziduurile de la platină care nu se dizolvă în apă regală.

Într-una din experiențe el calcinează 6 g dintr-un amestec de osmiridiu cu potasă și salpetru într-un creuzet de argint. După  $1\frac{1}{2}$  ore de calcinare la roșu introduce topitura într-un creuzet mai mare de fier apoi lasă totul în apă timp de 4 zile, la întuneric.

Rezultă o soluție de culoare oranj care conține și rutelat de potasiu pe care-l tratează cu acid azotic, depunându-se un depozit negru care era un amestec de oxid de smiu și oxid de ruteniu (15—20%). Acest precipitat era dizolvat în apă regală pentru a se putea separa oxidul de osmiu, ca  $\text{OsO}_4$ . Reziduul rămas după această operație conținea un amestec de cloruri de ruteniu ( $\text{RuCl}_3$  și  $\text{RuCl}_4$ ). Klaus adaugă clorură de amoniu și obține o sare complexă  $[\text{RuCl}_6](\text{NH}_4)_2$ , care prin calcinare dă în final un burete de ruteniu.

Pentru a se vedea eforturile făcute de Klaus la descoperirea acestui element menționăm că raportul „Studiu chimic al reziduurilor platinei din Urali și asupra ruteniului”, publicat în „Analele științifice ale Universității din Kazan”, în 1844, conținea nu mai puțin decât 138 pagini. Klaus păstrează nume de ruteniu dat de compatriotul său Ossan și care de fapt însemna „Rusia”. Dar se lămurește totodată că Ossan nu avusese în mâini acest nou element și evident nici pe celelalte două pe care le anunțase. „Oxidul” izolat de Ossan era, de fapt, un amestec de acid silicic, acid titanic, oxid feric și oxid de zirconiu. Ossan făcuse



o greșeală tratînd de mai multe ori reziduul cu acid clorhidric, care transforma oxidul de ruteniu în clorură de ruteniu și care apoi trecea în soluție. Oscan nu mai făcuse analiza acestei soluții. Klaus trimisese o probă din noul metal lui Berzelius, la Stockholm, dar chimistul suedez la început este sceptic, apoi se convinge că, de fapt, se află în prezența unui nou element și la 9.III.1846 îi scrie lui Wöhler : „Klaus mi-a trimis un rezumat cu privire la ruteniu, pe care-l voi citi mîine la Academie“.

Berzelius menționa (în 1845) în „Jahresberichte“ că ruteniul este un nou element chimic și-i sugerează lui Wöhler să-i publice descoperirea lui Klaus în „Analele“, sale (de fapt „Analele Liebig și Wöhler“), unde și apare, în vol. 63.

Klaus predă în continuare chimia la Universitatea din Kazan, unde are ca asistenți, la chimie anorganică, pe Butlerov, iar la chimia organică pe Zinn, care mai târziu devin și ei celebri. Cînd Klaus se mută din nou la Universitatea din Tartu, catedra de la Kazan rămîne sub conducerea lui Butlerov.

Odată cu descoperirea ruteniului, grupa celor 6 metale platinice este completă.

## V. ELEMENTE DESCOPERITE PRIN PROCEDEE ELECTROCHIMICE

### a) METALE ALCALINE

Metalele alcaline — litiul, sodiul, potasiul, rubidiul și cesiul — astăzi atât de familiare și întrebuințate nu numai în laboratoare, dar și în industrie, au fost izolate târziu și cu multă greutate. Compuși ai acestor elemente însă, și în special ai sodiului și potasiului, au fost folosiți încă din Antichitate.

*Al-kali* în limba arabă înseamnă cenușă. Dar ce legătură este între metalele alcaline și cenușă? Alchimistii arabi dădeau numele *al-kali* cenușii obținute prin arderea plantelor (astăzi știm că ea conține carbonat de sodiu și carbonat de potasiu). Dar era cunoscut și carbonatul de amoniu, care avea tot proprietăți alcaline. Pentru a se putea face distincție între ei, cel din urmă se numea alcali volatil, spre deosebire de carbonații de sodiu și potasiu care se numeau alcali ficeși. Diferențierea era logică, deoarece prin încălzirea îndelungată a carbonatului de amoniu, acesta se volatiliza complet, spre deosebire de cei de sodiu și potasiu care rămineau sub formă solidă și după încălzire.

Dar oare toate plantele prin ardere lasă același fel de cenușă? Studiată mai amănunțit s-a văzut că nu. Plantele de uscat dau o cenușă ce conține mai mult carbonat de potasiu, în vreme ce cenușa plantelor marine conține mai multe săruri de sodiu decât de potasiu. Deosebirea dintre proprietățile acestor două alcalii nu era prea mare și atunci nu este de mirare că ea a fost observată abia prin secolul al XVII-lea, iar Bonn face pentru prima dată distincția dintre sodă (carbonatul de sodiu) și potasă (carbonatul de potasiu).

Nu mult după aceea, în 1736, N. L. Duhamel du Monceau face diferențierea mai clară între ele, dând numele de

alcalii vegetali pentru carbonatul de potasiu și alcalii minerali pentru carbonatul de sodiu.

Alcalii vegetali (potasa) se prepară din cenușa lemnului, din care se extrage cu apă, iar insolubilul se depune. Soluția clară se evaporă în oale, iar substanța solidă ce rămânea — după evaporare — era potasa.

Încă în 1796, Klaproth constată că alcalii vegetali (carbonatul de potasiu) se găsesc și în unele minerale, pe care englezii le numeau „Potash“, francezii „potasse“. În Germania se folosea termenul arab „Kali“. Klaproth propune pentru carbonatul de sodiu termenul grecesc „natron“. În Anglia, termenul echivalent pentru natron era „soda“, iar în Franța „soude“. Această substanță devine foarte importantă prin întrebuințarea ei la fabricarea sticlei și a săpunului. Prima literă a cuvintului kali (K) a rămas simbolul potasiului (kaliu), iar primele două litere ale cuvintului natron (Na) simbolul sodiului (natriu).

Meritul de a fi putut izola elementele sodiu și potasiu îi revine lui H. Davy. Întrucît cu nici una din vechile metode cunoscute pînă la el nu se puteau separa aceste metale din combinațiile lor, el aplică un nou agent de descompunere, mult mai energic : electricitatea.

Litiul avea să fie descoperit zece ani mai tîrziu (1817) de către un tînăr suedez, asistent al lui Berzelius, sub directivele căruia a lucrat. Celelalte două metale alcaline, cesiul și rubidiul aveau să fie descoperite pe cale spectrală de R. Bunsen și G. Kirchhoff la mai bine de o jumătate de secol de la descoperirea sodiului și potasiului. Ele sînt prezentate la capitolul elementelor descoperite pe cale spectrală.

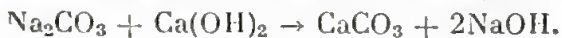
## SODIUL ȘI POTASIUL

Sodiul și potasiul au fost descoperite abia la începutul secolului al XIX-lea, dar compuși de ai acestor metale au fost folosiți cu două milenii înainte. Astfel, în vechiul Egipt, la curățirea pînzeturilor și la îmbălsămarea faraonilor se folosea o substanță care se găsea pe marginea unor lacuri și se numea *natron*. Importanța acestei substanțe se

mărește și mai mult cînd s-a văzut că cu ajutorul ei, din nisip și piatra de var, la temperaturi ridicate, se putea obține sticlă. Natronul devine una dintre mărfurile de preț ale comerțului fenicienilor. Ea se putea obține și din cenușa unor plante marine și nu era altceva decît carbonatul de sodiu (soda), care mai tîrziu, prin utilizarea lui la fabricarea săpunului, devine și mai căutat.

Din cenușa plantelor de uscat se obținea o substanță asemănătoare natronului și care se numea potasă (în germană *Pottasche* = cenușă de oală). Și aceasta, cu apă da o leșie unsuroasă la atingere, iar prin frecare devenea spumoasă și avea interesanta proprietate de a dizolva grăsimile, dar și pe aceea mai puțin agreabilă de a coroda (arde) pielea, fapt pentru care li s-au dat numele de alcali, sau cum scria Lavoisier „alkali“, pentru a se arăta originea arabă a acestui cuvînt (căci arabii au adus în Europa cunoștințele alchimice din Orient).

Dar varul putea transforma alcalii mai slabi, mai dulci (cum erau carbonatul de sodiu și potasiu) în alcali caustici, care erau hidroxizii de sodiu sau de potasiu. Această reacție de caustificare, devenită astăzi atît de cunoscută și înrebuințată industrial este redată prin ecuația :



Pe baza definiției din timpul lui Lavoisier că „elementele chimice sînt corpurile care prin nici o metodă fizică sau chimică nu pot fi descompuse în corpuri mai simple“, potasa și soda erau considerate elemente. Totuși, Lavoisier și-a dat seama că ele nu pot fi socotite „elemente“ și scrie în 1789 : „Eu nu am putut face să intre în acest tabel (al elementelor) alcalii fieși ca potasa și soda, pentru că aceste substanțe sînt evident compuse ; ceea ce ignorăm este natura principiilor care intră în aceste combinații“.

Cine și cînd avea să separe potasiul și sodiul din aceste combinații și mai ales prin ce metodă, căci ele rezistau tuturor mijloacelor fizice și chimice cunoscute ?

În anul 1800 își face intrarea în fizică și chimie invenția fizicianului italian Alessandro Volta (1745—1827) — pila electrică. Volta, după o lungă carieră de profesor în care nu s-a remarcat prin nimic deosebit, decît poate prin

criticile aduse interpretării experiențelor lui Luigi Galvani (1737—1798), profesor de fiziologie, asupra picioarelor de broască, întrucît Galvani susținea că este vorba de „electricitate animală”. Volta, retras în orașelul Como, nu se mulțumește cu viața de pensionar și reproduce experiențele lui Galvani și apoi, printr-o fericită inspirație, realizează pila electrică ce-i poartă numele și care avea să-l ducă în foarte scurtă vreme la o celebritate nesperată de care avea să se bucure tot restul vieții, de încă un sfert de veac.

Generalul Bonaparte, prim consul, cucerește statele italiene, dar interesat și atent la descoperirile științifice, invită pe Volta la Paris. Acesta vine în anul 1801 și, în fața unei comisii numeroase a Academiei de Științe la care era prezent și Bonaparte, face experiențe cu pila inventată de el, acest nou izvor de energie electrică „continuă”. Volta este aclamat de înaltul for, i se dă o medalie de aur, iar primul consul îi dă personal un premiu de 2 000 galbeni. Puțin timp după aceea, generalul Bonaparte devine împăratul Napoleon, dar nu-l uită pe Volta. Îi acordă titlul de conte și senator al regatului Lombardiei. Volta rămîne în imaginea lui Napoleon ca întruchiparea omului de geniu și avea față de savantul italian o apreciere cu totul deosebită. De cîte ori împăratul se întâlnea cu oameni de știință în Academie și Volta nu era, în primul rînd, întreba: „Unde este Volta?”

Dar acestea erau succesele lui Volta în Italia și Franța. Pentru a-și face cunoscută invenția și dincolo de Canalul Minecii, în țara lui Priestley și Cavendish, Volta trimite la 20.III.1800 o scrisoare lui J. Banks (1743—1810), președintele Societății regale, împreună cu un memoriu, pentru a fi publicat în buletinul acestei prestigioase societăți științifice.

Scrisoarea lui Volta nu a fost comunicată de sir J. Banks decît unui mic număr de persoane, din care menționăm pe Anthony Carlisle, Cruikshank și pe Humphry Davy, atunci în vîrstă de numai 20 de ani. Acești savanți se grăbesc să construiască și să cerceteze noul instrument, și la cîteva săptămîni după sosirea în M. Britanie a scrisorii lui Volta, Carlisle și Nicholson au putut face cunoscut unul



din efectele cele mai remarcabile ale pilei : descompunerea apei. Uimare acestei descoperiri deosebite, savanții din multe țări se grăbesc să studieze „efectele chimice ale electromotorului“ (după „Transactions Philosophiques“ din 1808).

Dar faptul că Carlisle și Nicholson publică și această experiență, iar ceva mai târziu și conținutul memoriului lui Volta tot pe numele lor, nu mai putea rămâne un fapt ascuns. Volta era prea cunoscut, iar acest penibil furt științific iese la lumină. Evident că cei doi „oameni de știință“ sînt dați afară din Academia de Științe și trecuți între persoanele compromise. Davy, deși a cunoscut memoriul lui Volta înainte de publicarea lui, nu are nici un amestec în această afecere penibilă pentru știința engleză.

Cruikshank și Berzelius fac experiențe cu pila electrică asupra sărurilor. Primele încercări nu par să arate rezultate spectaculoase. Apar fenomene secundare, care însă nu pot fi interpretate științific. Dar pila lui Volta continua să fie o preocupare ce entuziasmează oameni de știință, în speranța unor descoperiri care pînă atunci nu erau posibile.

Cel care urma să dea pilei electrice adevărata ei valoare avea să fie tînărul H. Davy (1778—1829) care, descoperind nebănuita legătură dintre electricitate și chimie, în 1806, izolează metalele alcaline — potasiul și sodiul. Această descoperire avea să uimească și pe cei mai sceptici chimiști, iar Davy devenea cel mai celebru chimist al epocii sale.

H. Davy, acest descoperitor genial, necesită o scurtă prezentare. Rămîne orfan de tată la 16 ani și intră ca ajutor la un farmacist. La scurt timp după ce apare traducerea engleză a cărții lui Lavoisier (în 1790), *Tratat elementar de chimie*, Davy o citește cu mare pasiune. Cartea exercită asupra sa o puternică influență, determinîndu-i și vocația. La 20 de ani Davy devine șef de laborator la Pneumatic Institution din Bristol, unde face experiențe cu protoxidul de azot, descoperit de Priestley și constată proprietățile ilariante și anestezice ale acestuia.

În 1799 se înființează Royal Institution, iar Davy este chemat în 1801 ca profesor asistent de chimie și director



de laborator. Acum are posibilitatea de a-și continua cercetările științifice, în special în domeniul „galvanismului”. Lecțiile sale la acest institut au un succes deosebit. Ele aduc auditori de toate vârstele, din cele mai diferite straturi sociale pe care-i captivează.

Continuă experiențele cu electroliza apei și trece la electroliza soluțiilor de sulfat de potasiu aflat în două cuve de agat. După un timp constată prezența, într-o cuvă, a hidroxidului de potasiu, iar în cealaltă a acidului sulfuric. Așadar, electricitatea din pila lui Volta putea să realizeze descompunerea unor substanțe chimice și formarea altora pe baza radicalului, acid și a metalului. În 1806 își construiește o pilă de proporții deosebite — 250 plăci de cupru și zinc — și începe să supună acțiunii curentului electric unele pământuri metalice, despre care Lavoisier spunea că ar fi combinații ale oxigenului cu unele metale încă necunoscute.

Experiențele făcute cu oxizii metalici nu duc la nici un rezultat. În 1807 trece la electroliza hidroxidului de potasiu. O bucată din această substanță este așezată pe un disc de platină, care este legat cu electrodul negativ al puternicei sale baterii electrice, în timp ce un fir de platină ce era legat de electrodul pozitiv este pus în contact cu suprafața superioară a potasei ușor umezite. Prin trecerea curentului electric, la electrodul pozitiv se degajează bule de oxigen, iar la cel negativ apăreau globule asemănătoare, prin culoare și strălucire, cu mercurul, dar foarte ușor alterabile. În contact cu aerul se aprind și rămâne o crustă albă, în care se determină mai tirziu prezența oxidului de potasiu.

Aceste picături metalice puse în apă plutesc pe ea, se aprind și ard cu flacără strălucitoare. Acest nou corp descoperit la 6.X.1807 era potasiul. Așadar, este vorba de un metal strălucitor ca mercurul, extrem de ușor, căci plutește pe apă, și avînd proprietatea de a se aprinde singur la aer.

John Davy, fratele marelui savant, descrie că după această experiență cu rezultate atît de neașteptate și de spectaculoase descoperitorul „mergea prin cameră sărînd, fiind cuprins de un delir extatic : i-a trebuit cîva timp pînă ce s-a apucat să-și continue cercetările”.

O cale nouă era deschisă pentru descoperirea de elemente chimice. Peste 5 zile (în 11. X. 1807), Davy repetă aceeași experiență cu sodă caustică și obține sodiul metalic.

În ziua de 19. XI. 1807. H. Davy își citește la Societatea regală memoriul asupra acestor descoperiri, din care reedăm :

„Se pare că apa nu permite descompunerea, de aceea am folosit o topitură“... „potasa a început să se topească în ambele puncte la electrozi. La suprafața inferioară negativă nu s-a observat vreo degajare de gaz, dar s-au ivit mici picături cu un luciu metalic, asemănătoare — ca aspect — mercurului. Unele dintre acestea s-au aprins cu explozie imediat ce s-au format, iar altele, care au rămas, erau strălucitoare, la început, iar în final acoperite cu un film alb la suprafață. Aceste picături, așa cum au arătat numeroasele experiențe întreprinse, erau chiar substanțele pe care le căutam, iar acel principiu deosebit de ușor inflamabil era chiar baza, potasiul. Am constatat că pla-

tina a servit numai drept conductor electric și nu a avut alt rol ; se obține același lucru și atunci când pentru completarea circuitului folosim bucăți de cupru, argint, aur sau chiar cărbune“.

Cît era fericit Davy de această descoperire reiese din următorul citat : „În fața noastră se află perspective științifice noi, nelimitate, o țară neexplorată, dar care pare fertilă : un adevărat tărîm al făgăduinței pentru filozofie.“

Este greu de descris răsunsetul extraordinar pe care această descoperire l-a avut în cercurile științifice. Ea poate fi asemănată, oarecum, cu vilva creată la sfîrșitul aceluiași secol prin descoperirea razelor X sau a radiului.

Aceste rezultate ale lui Davy se răspîndesc cu iuteală în toate cercurile științifice din Europa. Academia de Științe din Paris îi acordă lui Davy premiul instituit de Napoleon pentru „cele mai bune experiențe asupra galvanizării“, deși Franța era în război cu Anglia.

Împăratul Napoleon, cînd ia cunoștință de succesele lui Davy, cheamă pe Berthollet, marele chimist francez, care l-a însoțit ca om de știință și în expediția din Egipt, și-l întreabă de ce această descoperire, care are la bază pila lui Volta, nu a fost făcută de savanții francezi.

„Sire — îi răspunde Berthollet — pentru că pînă acum nu posedăm o pilă atît de puternică“. Napoleon dispune să se construiască — fără economie — o pilă de dimensiuni mai mari decît cea din Anglia. Se construiește astfel la Institutul Politehnic din Paris o pilă de 600 de plăci — care corespunde la o tensiune de 500 volți, deci mult mai mare decît a lui Davy și este dată în primire tinerilor profesori de la Institutul Politehnic Gay-Lussac și Thénard. Aceștia reproduc experiențele lui Davy, dar nu reușese să mai descopere, pe această cale, alte metale.

- Pe atunci, ambiția de a avea cea mai mare pilă electrică stăpînea cercurile științifice din Franța și Anglia. Datorită unei subscripții publice se realizează în Anglia pila Wollaston (descoperitorul paladiului și al rhodiului), compusă din 2 000 de cupluri și ea este oferită lui Davy. Cu ajutorul ei, Davy folosind niște electrozi de cărbune aranjați orizontal creează „arcul electric“ care avea să stea la baza cuptorului electric inventat de H. Moissan, în 1892.

Strălucitul succes al lui Davy și mai ales interpretarea rezultatelor sale nu sînt acceptate imediat de întreaga lume științifică. Chimii francezi Gay-Lussac și Thénard descoperă o nouă cale de a izola potasiul și sodiul, prin acțiunea fierului puternic încălzit asupra alcalilor. Această metodă da posibilitatea de a se prepara cantități mai mari din aceste metale și deci de a se putea studia proprietățile lor, considerate cu totul curioase, față de celelalte metale cunoscute pînă atunci.

Reacția era :



Mai mult, un chimist modest și trecut multă vreme în anonimat, deși are mari merite științifice, Curandau, descoperă în 1808 a treia cale de a obține potasiu și sodiu, prin acțiunea cărbunelui puternic încălzit asupra alcalilor. Amîndouă aceste noi metode datează din același an, 1808.

Davy considera hidroxidul de potasiu ca un oxid de potasiu, fapt ce a dus la unele interpretări greșite.

Astfel și M. Curandau scria : „După ipoteza celebrului chimist englez, potasa și soda sînt oxizi metalici“, iar Gay-Lussac și Thénard scriau : „Dr. Davy a conchis din experiențele sale că alcalii sînt formați din oxigen și o substanță metalică foarte inflamabilă“. Gay-Lussac și Thénard susțineau că produsele obținute de Davy nu sînt metalele sodiul și potasiul, ci hidrurile acestora, căci Davy, spuneau chimii francezi, „nu a obținut niciodată potasiu și sodiu fără ajutorul apei, fie prin electroliză, fie prin mijloace chimice“.

Davy este nevoit astfel să repete experiențele și după numeroase analize arată că nici potasiul nici sodiul nu conțin hidrogen (sau carbon) și că numai în prezența oxigenului sau a unei substanțe oxigenate ele pot trece în sodă sau potasă. Mai mult, aceste metale (potasiul și sodiul) nici nu pot fi păstrate decît în lichide care nu conțin oxigen, cum este petrolul.

Davy își dă astfel seama de greșita interpretare a compoziției hidroxizilor și își modifică primele afirmații scriind : „Potasa era necunoscută în stare necombinată pînă ce eu am descoperit potasiul, însă chimiștii au folosit-o multă



vreme în combinație cu apa ; ei au denumit-o potasă pură, dar trebuie numită hidrat de potasiu" (1813).

Mai târziu, alți chimiști în frunte cu Wöhler, Brunner și Mareska reușesc să îmbunătățească obținerea pe cale fermică a acestor metale alcaline. Grafe și Eckhart și apoi Winkler, care au continuat cercetările în acest domeniu al chimiei, realizează o altă metodă de obținere a sodiului și potasiului, prin reducerea carbonaților respectivi, cu magnezii metale.

În anul 1851, J. Watt inventatorul mașinii cu abur, care era și un pasionat al chimiei, aplica metoda electrolitică la clorura de sodiu topită. Într-adevăr, el obține sodiu metalic, dar din cauza prețului ridicat al electricității din acea vreme, nu poate să-și industrializeze metoda.

Saint Claire Deville, în 1856, reduce carbonatul de potasiu cu carbon și obține potasiu după reacția :



În 1858, Linnemann revine la metoda electrolitică a lui Davy, folosind și progresele realizate în 5 decenii, în domeniul electricității. El folosește ca materie primă cianura de potasiu, iar în 1888, H. Y. Castner folosește la reducerea hidroxizilor alcalini carbura de fier și apoi pe cea de calciu :



Acastă metodă a lui Castner se folosește și astăzi. Tot Castner mai realizase în 1890 o altă metodă de a obține sodiu, încălzind la roșu, în retortă închisă, clorură de sodiu cu praf de plumb :



Despre pila lui Volta, acest modest, dar minunat izvor de energie electrică, ce a dus și mai târziu la descoperiri atât de strălucite, cunoscutul om de știință francez F. Arago (1786—1853) avea să spună în elogiul pe care-l face lui A. Volta la 26 iulie 1883 că este „cel mai minunat instrument pe care oamenii l-au inventat vreodată, fără a excepta telescopul și mașina cu abur“.

## LITIUL

În anul 1790, un brazilian Jose B. de Andrada E Silva (1763—1833), poet și om de știință, iar mai târziu om de stat, vine în Europa și vizitează Franța, Italia, Germania, Suedia, Olanda etc. și studiază timp de 10 ani cu Lavoisier, Fourcroy și abatele Haüy în Franța, precum și cu Volta în Italia.

Peste 10 ani (în 1800) publică în „Scherer's Journal” despre două minerale pe care le-a descoperit în Suedia, în insula Utö, la câțiva kilometri de coastă. Le numește *petalită* și *spudomen*, primul dizolvându-se în acid azotic cu efervescență. Un an mai târziu, în 1801, N. L. Vauquelin și abatele Haüy fac analiza spudomenului și constată că după ce dozează componenții cunoscuți (silicea și alumina), rămâne o lipsă de 9,5%.

În anul 1817, J. A. Arfvedson (1792—1841), un elev al lui Berzelius, în vîrstă de numai 25 ani, reîncepe o nouă serie de analize cu aceste minerale și constată prezența unui nou metal alcalin, întîi în petalită, apoi în spudomen și în lepidolită. Berzelius comunică lui Berthollet, la Paris, descoperirea lui Arfvedson că în petalită, pe lângă 80% silice și 17% alumina, se găsesc și 3% dintr-un nou oxid alcalin. Berzelius se ocupă în continuare de difuzarea descoperirii elevului său. Serie și la Londra prietenului său Marcet că Arfvedson a descoperit un nou metal, care se găsește în proporție de 8% în spudomen și 4% în lepidolit. Berzelius numește noul metal „litiu” de la grecescul „litheos” care înseamnă piatră.

Puțin înainte de descoperirea litiului de către Arfvedson, Johann Nepomuk constată că spudomenul (ținut în flacără) o colorează în roșu, dar nu face legătură între acest fenomen și posibilitatea existenței unui nou element chimic.

În anul 1824, F. Wöhler vizitează Suedia, cu care ocazie face o excursie împreună cu Berzelius, Hisinger, Arfvedson și alții și în insula Utö din Marea Baltică, bogată în minereuri de fier și în care fuseseră descoperite mineralele petalita și spudomenul din care Arfvedson avea să descopere litiul.

Ärftvedson continuă să lucreze pentru a separa litiul metalic. Împreună cu G. Gmelin (1792—1860) încearcă, în 1818, la început reducerea oxidului de litiu cu fier, apoi cu cărbune la temperaturi tot mai ridicate, dar nu reușesc. Încearcă apoi prin metoda electrochimică a lui Davy, dar tot fără rezultat (probabil că pila electrică folosită era prea slabă).

H. Davy, cu experiența lui bogată din această ramură a chimiei, își încearcă metoda și este foarte probabil că a obținut câteva granule de metal, dar era prea puțin ca să se hazardeze în descrieri și să anunțe descoperirea litiului elementar.

În anul 1855, R. Bunsen și A. Mathiesen reiau experiențele pentru separarea litiului, folosind metoda electrolizei clorurii de litiu topite. Ei aveau o puternică baterie electrică, compusă din pile inventate de Bunsen (pila Bunsen cu un electrod de cărbune și altul de zinc). Era cu 4 ani înainte ca Bunsen să fi inventat (cu Kirchhoff) spectroscopul. Ei folosesc ca punct de plecare clorura de litiu în creuzet de porțelan și după circa 3 minute de trecere a curentului electric obțin câteva picături de litiu metalic topit, cu frumos luciu argintiu. Aceste picături sînt imediat trecute în alt vas, cu petrol, pentru a fi la adăpost de aer sau apă. Repetă de mai multe ori această experiență și reușește să obțină aproximativ o uncie de litiu (cca 30 de grame) putînd face astfel și descrierea proprietăților acestui nou metal.

Erau cunoscute acum trei metale alcaline: potasiul, sodiul și litiul. Litiul se deosebește de potasiu prin faptul că soluțiile apoase ale acestuia nu dau precipitat cu acidul tartric, iar față de sodiu carbonatul de litiu este mai puțin solubil.

Dar litiul nu se găsește numai în mineralele „rare”; prezența lui s-a detectat, evident în cantități extrem de mici, în plante (în special în cenușa de tutun și trestie de zahăr), în oase animale — ca fosfat de litiu, iar Berzelius identifică acest metal în apele minerale de la Marienbad (azi Mariánské Lázně în R. S. Cehoslovacă) spunînd că se găsește un centigram de carbonat de litiu în fiecare bute-

le de apă minerală. Litiul este identificat și în lapte, în singe, în urină.

În 1859, R. Bunsen după ce inventase spectroscopul, descoperă — spectral — litiul și în apa mării.

Mineralele „rare”, petalita, spudomenul, lepidolitul sînt — ca și altele minerale de litiu — silicați de aluminiu și litiu.

Litiul se pretează la fabricarea unor aliaje cu mercur, cadmiu, cositor. Se mai întrebuințează în industria sticlei și în ceramică.

Proprietatea sa de a transforma acidul uric în urat de litiu solubil și-a găsit utilizare în industria medicamentelor, căci prin acest procedeu se pot dizolva pietrele din rinichi formate de acid uric.

Importanța litiului a devenit excepțională de cînd s-a constatat proprietatea sa deosebită de a captura neutroni. El este folosit atît la propulsia rachetelor, ca combustibil, cit și la fabricarea bombei cu hidrogen. Prin bombardarea nucleelor de litiu, în reacțiile termonucleare se formează izotopi ai hidrogenului — deuteriu și tritiu.

#### b) METALE ALCALINO-PĂMÎNTOASE

Deși romanii cunoșteau varul și-l foloseau în construcții pe scară largă, abia în 1756 J. Black arată legătura dintre piatra de var și varul „viu”. A. L. Lavoisier susține apoi că varul, ca și barita și stronțianita, sînt oxizii unor metale noi, încă necunoscute.

Este informația de care avea nevoie H. Davy, care, în 1807, descoperise primele metale alcaline, potasiul și sodiul. Astfel, în anul următor, 1808, chimistul englez, încurajat de descoperirile făcute, folosește aceeași metodă și aceeași pilă voltaică, ca și la descompunerea pămînturilor alcaline. Primele încercări nu duc la nici un rezultat. Dar, în același timp, Berzelius și Pontin lucrau tot în acest domeniu și-i fac lui Davy sugestia ca oxizii metalelor să fie puțin umeziți, amestecați cu oxid de mercur și puși în contact cu mercur metalic. Astfel Davy își îmbunătățește metoda. Într-adevăr, cu ajutorul pilei sale reușește să descompună toți acești oxizi de calciu, bariu, stronțiu și magneziu.

Dar nu rezultă metalul propriu-zis, ci un amalgam și numai după descompunerea acestor amalgame și eliminarea mercurului Davy separă metalele din oxizi. Deși cantitățile obținute din noile metale sînt extrem de mici, ele sînt totuși suficiente pentru a le putea studia proprietățile caracteristice. Astfel Davy este considerat și ca descoperitor al acestor prime metale alcalino-pămîntoase : calciu, stronțiu, bariu și chiar magneziu (dar toate fuseseră obținute sub formă foarte impură).

## CALCIUL

În 1855, Bunsen reușește să obțină calciul sub formă pură, iar peste alte patru decenii, în 1898 chimistul francez N. Moissan încălzește puternic iodura de calciu cu sodiu metalic în exces și obține calciu după reacția :



Ruff și Plata arată că prin electroliza clorurii de calciu în amestec cu fluorură de calciu se obține o scădere a punctului de topire.

În anul 1908, G. O. Seward și F. von Kugelgen fac electroliza clorurii de calciu topite, folosind anod și grafit și catod de fier, și obțin la catod calciul. Reglînd temperatura îl solidifică și obțin calciu într-o formă pură.

Denumirea calciu provine de la latinescul *calx* care înseamnă piatră (piatră de var). În afară de utilizările principale ale compușilor calciului ca var și gips, hidrura de calciu (hidrolitul),  $\text{CaH}_2$ , se folosește ca sursă de hidrogen.

## STRONȚIUL

Denumirea stronțului provine de la Strontian, un sat în Scoția, unde în anul 1787 fusese descoperit mineralul *stronțianit* (carbonat de stronțiu), care era confundat cu carbonatul de bariu.

În anul 1790, A. Crawford arată, pe baza experiențelor lui W. Cruickshank, că stronțianitul este un „pămînt parti-



cular". Această constatare este confirmată în 1792 de Hope, iar un an mai târziu de M. Klaproth.

Stronțianitul este studiat în 1793 de Kirwan, iar apoi Klaproth conchide că este carbonatul unui pământ nou și-l numește stronțiu.

Pornind de la acest mineral, Davy avea să descopere metalul stronțiu. Obține la început clorura de stronțiu, iar prin electroliza acesteia sub formă topită, separă metalul.

## BARIUL

În anul 1602, Caspiorolus atrage atenția asupra unui fapt curios. Un mineral foarte greu, numit barytă (sulfat de bariu), încălzit puternic cu o substanță reducătoare cum este cărbunele, dă în final un produs care după ce se expune la lumina solară strălucește în întuneric. Era vorba de sulfura de bariu care rezultă din reacția :



El numește această piatră „lapis solis”, iar mai târziu „bulognian” sau „fosfor bononian” (să nu uităm că era înainte de descoperirea fosforului). Acest mineral greu care furniza „lapis solis” se credea că este un compus asemănător gipsului.

În 1774, K. W. Scheele găsește că mineralul conține un pământ nou, un sulfat insolubil în apă pe care-l numește „terra ponderosa”, fiind cel mai greu mineral.

G. de Morveau numește acest pământ „barote” de la grecescul „barus” care înseamnă greu, iar Lavoisier modifică denumirea în barytă pentru acest „pământ”. După ce Davy izolează în 1808 prin electroliză metalul, acesta primește numele bariu, care derivă din baryta.

## MAGNEZIUL

Chimistul francez Berthollet în voiajul făcut cu Napoleon în Egipt, impresionat de o tablă mare ce fusese adusă din palatul regelui Sargon al Asiriei, îi face o analiză sumară și constată că este făcută din carbonat de magne-

ziu curat. Antichitatea cunoaște însă și alți compuși ai magneziului care erau cuprinși sub denumirea de „magnesia”.

Alchimiștii acceptă și ei termenul *magnesia* și-l folosesc pentru mai multe substanțe cu compoziția destul de diferită. De aceea, descriind proprietățile acestora sub aceeași denumire, s-au creat și mari confuzii.

În anul 1695, N. Grew obține din apele minerale de la Epsom (Anglia) sulfat de magneziu pe care-l tratează cu carbonat de sodiu și observă că se formează un precipitat alb. Era carbonatul de magneziu „*magnesia alba*”. Proprietățile medicale ale acestei sări atrag atenția și altor chimiști și medici și ea devine cunoscută sub denumirea de „sarea de Epsom”, iar pe continentul european, „sare engleză”.

Cam în aceeași vreme, în 1700, apare la Roma și apoi în diferite orase ale Europei un praf alb, cu o reclamă de leac minune, contra tuturor bolilor, „*magnesia alba*”, al cărui component principal era carbonatul de magneziu. Prepararea acestui medicament evident că era păstrată secret. Se numea „*magnesia alba*” pentru a se deosebi de „*magnesia nigra*” (*magnesia neagră*), care era piroluzita (bioxidul de mangan).

Mai târziu, Fr. Hofmann avea să arate că aceasta se putea obține și din apele mame din saline.

În 1755, J. Black arăta că *magnesia alba* este un compus al bioxidului de carbon („aer fix”) cu un pământ particular alcalin, ce avea să se vadă mai târziu că este oxidul de magneziu.

Se face astfel și distincția dintre *magnesie* și var, arătând că *magnesia* dă cu acidul sulfuric un sulfat solubil, în vreme ce varul tratat cu acest acid dă un sulfat foarte puțin solubil (sulfatul de calciu).

În anul 1808, H. Davy continua experiențele pentru izolarea pe cale electrochimică a metalelor alcalino-pămîntoase. Descoperise deja calciul, stronțitul și bariul. Supune aparatului său de electroliză oxidul de magneziu și obține cantități foarte mici de metal, dar în stare foarte impură. Unii susțin că a stabilit numai că oxidul de magneziu este oxidul unui metal nou.

Dar Davy este expeditiv. El numește noul metal „magnium“. Mai stăruia încă confuzia dintre „magnesium“ și „manganesium“, care se aplicau, amindouă, elementului „manganез“ ce deriva din piroluzită (bioxid de mangan). Prin noua denumire a lui Davy se înlătura confuzia dăunătoare ce exista. Dar nici această denumire nu avea să dureze mult căci Klaproth înlocuiește numele „magnium“ cu „magnesium“, care a rămas pînă astăzi. Mai menționăm că nici astăzi nu este clar dacă prima denumire de magnesia provine de la cuvîntul indian *mangana* sau de la Magnesia, un orașel în Asia Mică unde a fost descoperit magnetitul și proprietățile magnetice ale acestuia. În orice caz, lucrurile se lămurau folosind cuvîntul magneziu pentru metalul derivat din „magnesia alba“ și mangan pentru cel provenit din piroluzită.

Acest nou metal „era descoperit“, avea nume dar nu exista încă în nici un laborator. Abia în anul 1830, A. Bussy (1794—1882), după experiențe începute în 1828, reușește să obțină prin tratarea clorurii de magneziu cu potasiu, magneziu metalic pur și încă în cantități suficiente, după reacția ce avea să fie folosită și la descoperirea altor metale :



Așadar, Bussy poate fi considerat ca adevăratul descoperitor al magneziului.

În 1852, Bunsen obține magneziu prin electroliza clorurii de magneziu și arată posibilitatea realizării procedurii în industrie, el aplicîndu-se pe scară mică din 1886.

Magneziul rămăsese însă pînă la începutul secolului nostru ca o curiozitate de laborator. Întrebuintările lui inițiale la fabricarea focurilor de artificii și chiar în fotografii nu-i măresc mult importanța. Chiar utilizarea sa în cataliza unor reacții în chimia organică necesitau cantități mici din acest element.

Magneziul avea să stimuleze mai tîrziu fabricarea aliajelor ușoare, solicitate tot mai mult în epoca de dezvoltare extraordinară a aviației. În acest domeniu începe chiar o concurență între magneziu „metalul german“ și aluminiu „metalul francez“.

## BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ

- MATIGNON, C. *Thénard (1777—1875), Leçon d'ouverture à la chaire de Chimie Minérale au Collège de France*, 1908.
- DEHÉRAIN P.P. *Gay-Lussac (1778—1850). Discours prononcé à l'inauguration de la statue de Gay-Lussac à Linages*, 1890.
- CUVIER, G. *Humphry Davy (1778—1829). Eloges Académique*.
- ANARE ROSS. *Le lithium et ses applications*. In : *La metallurgia*, nr. 9, 1958.
- LANDOLT, P.E. *Journal of Metals* VI, 1957.
- DEVAUX, P. *Histoire de l'Electricité*, Presses Universitaires de France, Paris, 1941.

## VI. ELEMENTE DESCOPERITE CU AJUTORUL SODIULUI ȘI POTASIULUI

### BORUL

Compuși ai borului erau cunoscuți din timpuri vechi, probabil din Antichitate. Arabii foloseau o sare care conținea și borax sub numele *buraq*, ca fondant la topirea unor metale. Această sare se găsește și în stare naturală, în America și în Tibet. În Europa pare să fi fost adusă de corăbierii venețieni. De la *buraq* s-a ajuns la borax, care astăzi știm că este tottraboratul de sodiu.

În anul 1702, chimistul olandez W. Homberg (1652—1715) arată că prin tratarea boraxului cu acid sulfuric se obțin niște fulgi albi care au fost numiți „sal sedativum” pentru proprietățile liniștitoare ce le avea. În același timp, chimistul francez N. Lémery (1645—1715) recomandă în reținutarea acestei substanțe în medicină, dar denumirea acestui medicament a rămas „sal sedativum Hombergi” după numele descoperitorului.

În anul 1747, Baron susține că boraxul se obține din „sal sedativum” și sodă și, lucru mai important, arată că sal sedativum nu este o sare, ci un acid și-i propune numele de „acid boracic”. După teoria lui Lavoisier asupra acizilor (că toți acizii conțin oxigen), urma ca acest acid boracic trebuia să fie un oxid al unui element nou, cu proprietăți nemetalice. De la acid boracic se ajunge la denumirea mai simplă de acid boric. Mai târziu avea să se descopere și în natură acid boric, în apele unor lagune din Italia (la Toscana), iar borax în California.

În anii 1807—1808, chimistul englez H. Davy descopere prin noua cale a electrolizei elementele potasiu, sodiu, calciu, stronțiu, bariu și magneziu. După această lungă serie de descoperiri spectaculoase, H. Davy caută să izoleze și elementul necunoscut din „acidul boric”. De fapt, era vorba de un oxid de bor, care numai în soluție apoasă



avea proprietățile acide de înroșire a turnesolului. H. Davy supune acidul boric (oxidul de bor) electrolizei și în 1808 obține cantități mici din noul element — borul.

În același an, dincoace de Canalul Mîneicii, în Franța, eternul său „rival” Gay-Lussac se ocupă și el împreună cu Thénard de separarea borului. Ei folosesc o altă metodă. Reduc anhidrida acidului boric cu potasiu metalic și obțin noul element, borul, în luna iulie a aceluiași an, 1808, potrivit reacției :



Tratînd această masă prin fierbere cu acid clorhidric rămînea un praf brun, borul amorf. Urmează apoi o pauză de o jumătate de secol în experiențele asupra borului.

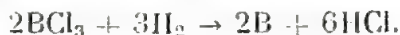
În anul 1856, alți doi chimiști, germanul Fr. Wöhler și francezul Saint Claire Deville se ocupă și ei — evident separat — de acest element lăsat în uitare prea multă vreme. Amîndoi realizează metoda de obținere a borului prin tratarea la temperatura ridicată a oxidului de bor cu aluminiiu metalic, după reacția schematizată :



Excesul de aluminiiu se îndepărtează prin tratare cu soluție de sodă caustică. Borul, noul element, a fost obținut sub formă de cristale galbene transparente, foarte strălucitoare și extrem de dure, de unde și numele de „diamant de bor”.

Peste alte patru decenii, chimistul francez H. Moissan, cel care izolasă fluorul în 1886, se ocupă și el de bor. Încălzește oxidul de bor cu magneziu metalic, spală masa rezultată cu acid clorhidric și obține bor amorf, însă de o puritate extrem de ridicată, 99,9%.

În anul 1909, Weintraub și apoi în anul următor Fielding introduc în cuptorul electric cu electrozi de cărbune tricolorura de bor ( $\text{BCl}_3$ ) și trecînd un curent de hidrogen obțin reducerea tricolorurii, la bor elementar, după reacția:



Cîțiva ani mai tîrziu, în 1923, Warth repetă această experiență, dar face reducerea cu hidrogen la temperatură

foarte ridicată 1 300—1850°, în prezența unui filament de wolfram, obținind bor de mare puritate.

Cercetat prin prisma cunoștințelor moderne se constată că borul posedă într-adevăr proprietăți care-l indică în întrebuințări medicale. Astfel, acidul boric este un bun dezinfectant, iar sărurile sale (de calciu, magneziu, sodiu) au acțiune antiseptică și sedativă. Boroglicerinele se întrebuințează contra fermentației.

O proprietate importantă pentru utilizări practice este legată de conductibilitatea electrică a borului. Această conductibilitate variază în mod caracteristic cu temperatura, proprietate care se aplică la construirea de termometre speciale, reostate și regulatoare de căldură.

## SILICIUL

Siliciul este un element foarte răspândit în natură. El participă cu 25% la scoarța uscată a pământului, fiind deci depășit numai de oxigen. Nu se găsește niciodată în stare liberă din cauza marelui sale afinități pentru oxigen și de aceea apare întotdeauna combinat cu acesta, fie sub formă de cuarț sau silice ( $\text{SiO}_2$ ), fie sub formă de silicați, compuși în care silicea se găsește legată de alți oxizi metalici și mai ales de oxidul de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Silicea liberă și silicații sînt cele mai răspândite combinații de pe pământ, reprezentînd 58% din scoarța uscată a globului nostru. Acest lucru nu este de mirare, căci nisipul pe care călcăm este silice aproape curată, granitul stîncilor este alcătuit din silice, feldspat și mică, iar argila — baza terenurilor sedimentare — este silicatul de aluminiu hidratat, care sub forma cea mai pură este caolinul, materia primă la fabricarea porțelanului.

Cuarțul sau silicea se găsește în natură sub diferite forme : cuarțul de rocă, uneori foarte frumos colorat — din cauza impurităților pe care le conține — jaspul (roșu, brun sau galben), ametistul (violet), opalul sau agatul. Crementea este și ea un amestec de silice și siliciu amorf. De altfel, numele siliciului provine de la latinescul „silex” care înseamnă cremene, silice.

Încă din Antichitate silicea se întrebuința la fabricarea sticlei. Ea nu este altceva decît un amestec de silicat

de calciu cu silicați de sodiu sau potasiu. Silicatul de calciu este solid și opac, pe cînd silicatul de sodiu (sau de potasiu) este solubil în apă, iar soluția incoloră. Printr-o fericită schimbare de proprietăți, în care silicatul de sodiu dă transparența, iar silicatul de calciu dă starea solidă și insolubilitatea în apă, se obține sticla.

Dar mult înainte de apariția sticlei, de la primele începuturi ale civilizației omenești silicații (sub formă de argilă) au fost folosiți în olărie.

Mai tîrziu, silicatul de aluminiu pur — caolinul — devine baza industriei porțelanului, ar în ultimele decenii, cînd mijloacele tehnice s-au dezvoltat, din silicea topită se fabrică vase de laborator extrem de apreciate prin faptul că sînt rezistente atît la reacțiile chimice ale diferitelor substanțe, cît și la variațiile bruște de temperatură.

Cărămizile, țigla, cimentul au și ele la bază tot silicații.

Așadar, începuturile civilizației sînt strîns legate de folosirea compuşilor acestui element atît de răspîndit în natură, iar în dezvoltarea civilizației moderne compuşii siliciului au un rol deosebit de important.

Cu toate aceste întrebuintări importante ale compuşilor siliciului, oamenii de știință s-au ocupat relativ tîrziu de studierea meticuloasă a acestor compuşii.

Albertus Magnus menționează, în 1250, acea formă a silicei cunoscută sub numele de cristal de stîncă, care este, dealtfel, cea mai pură varietate de cuarț. G. Agricola, la 1550, asigură pe contemporanii săi că „cristalul de rocă nu este gheață, ci un produs dens al frigului“.

În 1655, J.J. Becher arată că silicații conțin un pămînt nou pe care-l numește, din cauza întrebuintărilor sale la fabricarea sticlei, „terra vitrescibilis“ (pămînt sticlos) și care este silicea de mai tîrziu ( $\text{SiO}_2$ ). Becher considera silicea ca un pămînt asemănător varului. În secolul al XVII-lea se știa că creuzetele de silice nu se puteau topi la căldură și că sticla se forma cînd silicea era puternic încălzită cu alte „pămînturi“.

Otto Tachenius arată, în 1660, că silicea se dizolvă în alcalii caustici topiți și deci trebuie să aibă proprietăți mai mult acide decît alcaline.

Chimistul francez A. L. Lavoisier, cu spiritul său clarvăzător, arată că silicea trebuie să fie un oxid al unui element nou, necunoscut. Imediat după această constatare, chimistul suedez C. W. Scheele reușește să obțină din silice fluorură de siliciu ( $\text{SiF}_4$ ) și apoi acid silicic. În 1811, J.L.M. Smithson întărește credința lui Tachenius că silicea trebuie să fie mai degrabă un acid decât un pământ alcalin. În același an (1811), Gay-Lussac și Thénard, urmărind presupunerea lui Lavoisier pornesc de la fluorura de siliciu gazoasă a lui Scheele pe care o trec peste vapori de potasiu și reușesc să obțină siliciu extrem de impur după reacția :



J. J. Berzelius reia în 1823 experiențele lui Gay-Lussac și Thénard, și realizează o altă metodă pentru obținerea siliciului. El pornește de la fluorosilicatul de potasiu pe care-l tratează, la cald, tot cu potasiu metalic. Se obține siliciu după reacția :



Tot Berzelius realizează, mai tirziu, încă o metodă, mai ușoară, pornind de la nisip curat ( $\text{SiO}_2$ ) pe care-l pulverizează și apoi îl tratează cu pudră de magneziu.



Această reacție este posibilă prin faptul că magneziul are față de oxigen o afinitate și mai mare decât siliciul.

În anul 1854, H. Saint Claire Deville tratează tetraclorura de siliciu cu sodiu metalic și obține siliciu sub formă cristalină.

Siliciul se prezintă deci ca și carbonul, în grupa căruia se găsește în tabelul lui Mendeleev — sub mai multe stări alotropice, după metoda folosită la izolarea lui : fie sub formă de praf alb, fie cu aspect metalic de culoare gri ca fierul, semănând puțin cu grafitul (de aceea se mai numește siliciu grafitat).

În anul 1890, Cl. Winkler aduce o nouă îmbunătățire metodei lui Berzelius, adăugând un exces de magneziu. După reducerea silicei, adăugă acid clorhidric pentru a dizolva excesul de oxid de magneziu și obține siliciu

amorf. În cazul cînd silica este în exces se obține siliciură de magneziu ( $\text{SiMg}_2$ ). Se pot obține siliciuri și cu alte metale. Siliciul se topește la  $1\,400^\circ\text{C}$  și arde ușor în aer, dînd bioxidul de siliciu, deci silica ( $\text{SiO}_2$ ).

Siliciul nu este atacat de acizi. Se dizolvă încet în soluții alcaline. Este necesar să fie semnalată combinația dintre siliciu și carbon ( $\text{SiC}$ ) obținută în cuptorul electric și care se numește *carborundum*. Din cauza marelui sale durități, această combinație se întrebuințează la șlefuitul metalelor.

Siliciul are și importante întrebuințări industriale : ca dezoxidant în metalurgie, apoi la obținerea fontei cu siliciu și la fabricarea unor aliaje, dintre care cel cu aluminiu pare a fi cel mai interesant.

Adevărata importanță a siliciului apare după 1948, cînd acest element, la o puritate de 99.999 999 999, are proprietăți semiconductoare și se întrebuințează în domenii de o actualitate deosebită din industria electronică la construirea aparatelor de radio și televiziune, a calculatoarelor electronice, a celulelor solare etc.

## ZIRCONIUL

Un mineral al zirconiului era cunoscut ca piatră prețioasă încă din Antichitate și era numit „zirconia”. Mai tîrziu avea să se constate că era de fapt un silicat de zirconiu,  $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ .

În anul 1789, chimistul german M. Klaproth analizează o astfel de piatră prețioasă provenită din minele din Ceylon, numită „jargon” și în anul 1791 anunță că din aceasta, prin încălzire, a obținut un nou „pămînt” pe care îl numește zircon. Nu era însă metalul, ci numai bioxidul acestuia ( $\text{ZrO}_2$ ).

Chimistul suedez J. Berzelius face și el analiza asupra mineralului zirconiu și găsește compoziția :  $31,5\%$   $\text{SiO}_2$ ,  $0,5\%$  oxizi de fier și nichel și  $68,0\%$  „pămînt nou” (oxidul de zirconiu).

Contemporanul lui Berzelius, chimistul francez L. N. Vauquelin se ocupă și el, în 1797, de acest mineral



de zirconiu, obținind și el oxidul „zirconia“ care-și găsește apoi o modestă întrebuințare la fabricarea unor materiale refractare.

Mai târziu avea să se constate că și în natură se găsește bioxidul de zirconiu. Acest mineral se numește „badelit“ și are culori frumoase și extrem de variate, de la galben la brun și pînă la negru. Diferențele de culoare se datorează impurităților pe care le conține (calciu, aluminiu, fier etc.). Astăzi se fac pe cale sintetică astfel de pietre artificiale, care au, uneori, luciul diamantului.

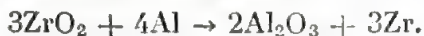
Descoperirea zirconiului se datorează lucrărilor migăloase făcute de J. Berzelius în anul 1824. Chimistul suedez reușește să separe zirconiu atît din silicatul de zirconiu, cît și din bioxidul acestui metal. El obține mai întîi, din acestea, un complex, hexafluorozirconatul de potasiu, pe care-l tratează apoi cu potasiu metalic după reacția :



Zirconiul rezultat se prezintă sub formă de pulbere impură și, evident, fără nici o perspectivă de utilizări imediate. De altfel, trebuia să treacă mai bine de un secol pînă ce acest metal și-a găsit, prin întrebuințările sale la construirea reactoarelor nucleare, importanța de astăzi.

Unii chimiști erau convinși, pe la mijlocul secolului trecut, că zirconiul este un amestec de „două pămînturi“ (doi oxizi) : unul „zirconia“ propriu-zisă și altul, pe care L. F. Svanberg în 1845 îl numește „noria“, iar în 1869 H. C. Sorby îl definește prin numele „jargonia“.

În anul 1892, Hussak descoperă în Brazilia un mineral pe care-l numește „brazilit“ și care era un bioxid de zirconiu. Descoperirea în 1897 a procedului lui H. Goldschmidt (1861—1923) numit „aluminotermie“, prin care cu ajutorul aluminiului se puteau separa diferite metale din oxizii lor, se folosește și la separarea zirconiului din bioxidul acestuia, după reacția cunoscută :

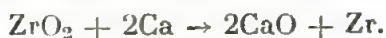


În acest fel se putea obține zirconiu metalic aproape pur.

Utilizările industriale ale zirconiului stimulează noi cercetări în domeniul separării acestui metal și într-ade-

văr se dezvoltă noi metode de obținere, din care menționăm :

a) reducerea oxidului de zirconiu cu calciu :



b) reducerea silicatului de zirconiu cu carbon, la carbura respectivă, care apoi tratată cu clor duce la tetraclorură de zirconiu. Aceasta redusă cu magneziu metalic eliberează zirconiul.

c) Electroliza unei topituri formată din amestec de hexafluorozirconat de potasiu cu clorură de potasiu și clorură de sodiu.

În anul 1907. Burger obține zirconiu metalic cu o puritate de 93.7%, prin reducerea oxidului de zirconiu cu potasiu metalic. Această puritate se dovedește în curând insuficientă și din anul 1914 acest metal se află în preocupările unor chimiști care pornesc din nou de la metoda de izolare a lui Berzelius, din hexafluorozirconatul de potasiu.

În anul 1925. Van Arkel face un pas important înainte. El realizează descompunerea termică a halogenurilor de zirconiu pe un filament metalic și astfel din 1930 zirconiul pur se poate introduce în diferite aliaje. Studii aprofundate în legătură cu obținerea acestui metal în stare cât mai pură face. În 1946. Kroll. El trece de la oxidul de zirconiu la tetraiodura de zirconiu, care tratată cu magneziu metalic separă zirconiul după reacția :



Purificarea foarte avansată a zirconiului este extrem de importantă pentru utilizările sale în reactoarele nucleare. Zirconiul trebuie să fie purificat, în primul rând de urmele de hafniu cu care se găsește chiar și în minereuri. Și impuritățile gazoase trebuie să fie evitate, căci prezența oxigenului sau azotului, chiar în proporții mici, îl face casant și dificil la prelucrare. Rafinarea cu ioduri se bazează pe faptul că tetraiodura de zirconiu se descompune la temperaturi nu prea ridicate (1 300°C), iar zirconiul metalic se depune în stare foarte pură pe un filament, tot de zirconiu, care astfel se tot îngroașă. Vaporii de iod în

contact cu zirconiu impur formează din nou iodura de zirconiu și ciclul reîncepe. Această purificare se face în vid.

După studierea proprietăților noului metal, se constată că zirconiu este asemănător cu titanul și extrem de reactiv din punct de vedere chimic, dînd compuși nu numai cu carbonul, dar și cu oxigenul, azotul, borul etc.

Utilizările zirconiuului la reactoarele nucleare se datorează rezistenței sale excelente la coroziune și totodată absorbției scăzute de neutroni. Zirconiu se mai întrebuințează în pirotehnie, degazant și dezoxidant la oțeluri și catalizator la unele reacții chimice. De asemenea, se folosește la rafinarea magneziului, apoi la tăbăcării, la gelificarea uleiurilor vegetale etc.

Minerale de zirconiu se găsesc în special în Australia, India, Brazilia, Sri Lanka (Ceylon).

## TITANUL

În anul 1789, mineralogul englez W. Gregor (1762—1817) studia nisipurile cu proprietăți magnetice ce se găseau lângă localitatea Menachan din ținutul Cronwald, pe care le și numește, în 1791, *menachin*. Erau provenite din mineralul ce mai tîrziu avea să fie numit *ilmenit* și care din punct de vedere al compoziției chimice este titanat de fier ( $\text{FeTiO}_3$ ).

În anul 1794, chimistul german Klaproth, după ce în anul 1789 descoperise uraniu, se ocupa și el de un alt mineral — *rutilul* — un oxid al unui pămînt rar pe care-l numește „titaniu”. Trei ani mai tîrziu, în 1797, Klaproth constată că oxidul metalic ce rezulta prin calcinarea *menachinului* este identic cu *rutilul* și avea să se știe, mai tîrziu, că este bioxid de titan. Numele de *titan* fusese dat după numele mitologic Titan (fiul lui Uranus), care se revoltase împotriva zeilor.

În anul 1821, chimistul și farmacistul german H. Rose (1795—1864) obține bioxidul de titan în formă pură, iar un an mai tîrziu chimistul englez W. Wollaston, prin

experiențele făcute, este convins că a izolat din oxidul de titan, metalul. Abia în 1849, F. Wöhler avea să arate că ceea ce descoperise chimistul englez în 1822 nu era titanul metalic, ci o combinație extrem de complexă a acestuia cu formula  $Ti(CN)_2 \cdot 3Ti_3N_4$ . Wollaston nu știa că titanul se combină cu multă ușurință cu azotul și carbonul și tocmai din această cauză izolarea lui era foarte dificilă.

Izolarea titanului, evident sub formă impură, o realizează Berzelius în 1825, dar abia în 1887 se poate obține acest metal sub formă pură, prin încălzirea clorurii de titan cu sodiu metalic în cilindri de oțel. În 1895, H. Moissan obține și el titan metalic prin încălzirea în cuptorul electric a bixidului de titan cu carbon.

Mai trec 15 ani până ce, în 1910, Günther reduce tetraclorura de titan cu sodiu metalic și obține titan cu proprietăți plastice. Iar în 1934 W. Kroll face reducerea tetraclorurii de titan cu magneziu metalic.

În anul 1946, producția mondială de titan era de numai câteva kilograme. De la această dată titanul se impune tot mai mult în utilizări industriale importante. Oțelurile speciale cu mare rezistență la coroziune îi deschid drum spre utilizări de seamă în aparatura chimică (diafragme), în unele piese care trebuie să reziste la apele salină ale oceanelor. Faptul că acest metal este ușor și mult mai rezistent la temperaturi ridicate decât aluminiul i-a deschis utilizări în aeronautică și la construirea sateliților artificiali. Într-adevăr, la  $425^{\circ}C$  aliajele cu titan sînt de două ori mai rezistente decât cele de aluminiu la  $200^{\circ}C$ . Compuși ai titanului sînt utilizați drept catalizatori în chimia organică și în special în producția de poliolefine.

Dintre compușii titanului trebuie semnalată întrebuințarea bixidului de titan ca pigment alb în vopsitorie și la fabricarea hîrtiei. Aceste utilizări importante ale titanului și compușilor săi a stimulat pe geologi la descoperirea de minereuri de titan. Eforturile nu au fost zadarnice. Astăzi se cunosc peste 70 de minereuri care conțin acest element. În cantități mari ele apar în special în Australia și Brazilia. Cele mai importante minerale de titan rămîn însă rutilul ( $TiO_2$ ) și ilmenitul ( $FeTiO_3$ ).

## CERIUL

În anul 1803, M. Klaproth, la Berlin, analizând un mineral suedez provenit din regiunea Riddernyttan, descoperă un „pământ nou” pe care din cauza culorii sale îl numește „ocroit” după grecescul „ochros” care înseamnă galben-brun, căci noul „pământ” avea această culoare. Mineralul suedez din care se obținuse „ocroitul” era, de fapt, un amestec de oxid de ceriu cu oxid de toriu. În același an, chimistul suedez J. Berzelius împreună cu asistentul său W. Hisinger fac și ei aceeași separare. Erau anii în care descoperirile astronomice interesau mult pe oamenii de știință și cum în 1801 astronomul italian G. Piazzi din Palermo descoperise asteroidul Ceres, Berzelius numește acest nou „pământ” ceriu, așa precum în 1789, când M. Klaproth descoperise uraniul îl numește astfel după numele planetei Uran ce fusese descoperită în 1781 de astronomul englez W. Herschel.

Dar „pământul” descoperit de Klaproth și separat de Berzelius nu era ceriul metalic. Mai trebuiau să treacă mai bine de două decenii pînă ce, în 1826, chimistul suedez C. G. Mosander (1797—1853), tot un colaborator al lui Berzelius, reușește să izoleze ceriul elementar. Mosander arată că acest metal nou face parte dintre metalele pămînturilor rare și că se găsește nu numai în cerit (silicat hidratat de ceriu), ci și în alte minerale cum sînt euxenitul și mai ales monazitul. Mosander se pasionează de cercetările din domeniul pămînturilor rare și avea să descopere apoi în 1839—1843 lantanul, erbiul și terbiul.

Importanța ceriului crește rapid și spectaculos deoarece stă la baza fabricării pietrelor de brichetă. Asociind ceriul în proporție de 30% cu fier, se obține fero-ceriul — piatra de brichetă —, un kilogram din acest aliaj înlocuind 5 milioane de chibrituri. Această importantă realizare se datorcă lui Auer von Welsbach care și-o înregistrează ca brevet în anul 1896 sub nr. 154 807. Mai tirziu, compoziția acestor pietre de brichete se modifică. Ea devine 45—50% ceriu, 39—46% lantan, 2—4% ytriu, 7% fier și mici cantități de alte metale.



Austria avea zăcămintele de cerit de la Treibach și în 1914 ea deținea aproape un monopol.

Tut Auer v. Welsbach realizează și sitele care-i poartă numele (sitele Auer), folosite cu multă eficiență la lămpile cu gaz de iluminat, pentru a-i intensifica lumina.

Extragerea ceriului se face astăzi laolaltă cu alte metale rare și, în special, din monazită, care este un mineral ce conține fosfat de ceriu cu lantan și toriu și se găsește în special în R. S. Cehoslovacă (Boemia), Brazilia, S.U.A. (Carolina de Sud), U.R.S.S. (în Munții Urali), India și Madagascar.

## ALUMINIUL

Aluminiul este cel mai răspândit metal din scoarța uscată a pământului, reprezentând 7% și fiind astfel al treilea dintre toate elementele chimice (primul fiind oxigenul, iar al doilea siliciul).

Cu toate calitățile sale deosebite și răspîndirea lui masivă pe glob, el a pătruns abia în ultimul secol în tehnica modernă. De ce ? Pentru că el nu se găsește niciodată în stare nativă în natură, ci numai sub formă de combinații, din care se extrage cu destulă greutate.

Compușii aluminiului erau cunoscuți încă din cele mai vechi timpuri ale omenirii. Olăria nu făcea decât să prelucraze argilele, care sînt combinații ale aluminiului cu siliciul și oxigenul.

Numele aluminiului vine de la cuvîntul latinesc „alumen“, care se da alaunului și care era cunoscut din Antichitate atît de greci, cît și de romani. Dar această denumire se da atunci tuturor substanțelor astringente. Pliniu menționează pentru prima oară în *Historia naturalis* „alumenul“.

Alchimistii arabi din Evul mediu, în frunte cu Geber, confundau alaunii cu vitriolii (sulfatii) și chiar cu varul și boraxul. Abia Paracelsius arată că este vorba de substanțe diferite, dar alaunii continuau să fie confundați cu varul.

În 1742, J. H. Pott (1692—1777), chimistul german ce descoperise bismutul, arăta că baza aluminiului este în pământurile argiloase, iar în 1754, Marggraf stabilea diferența dintre var și alaiun și menționa că acesta din urmă se înrudește cu silicea. Mai târziu, Lavoisier își dă seama că alumina (oxidul de aluminiu) — trebuie să conțină un metal nou și în 1789 în *Tratatul* său de chimie scrie: „Este de presupus că pământurile (barita, varul, alumina) vor înceta în curînd de a mai fi considerate între substanțele simple... adică printre substanțele care nu mai pot fi descompuse, în starea actuală a cunoștințelor noastre“.

Două decenii mai târziu (în 1808), H. Davy demonstrează justetea acestei previziuni izolînd cu ajutorul electricității din barită — bariul, iar din var — calciul, așa cum înainte cu un an izolase potasiul și sodiul. Încercările lui Davy de a izola și metalul conținut în alumina nu duc însă la nici un rezultat.

În anul 1824, tînărul chimist german F. Wöhler se întoarce din Suedia unde făcuse o vizită profesorului J. Berzelius. În drum spre casă se oprește la Copenhaga și face o vizită lui H. C. Oerstedt (1777—1851), fondatorul electromagnetismului, care se ocupa și cu chimia. Fizicianul danez îi arată că trecînd clor peste argilă puternic încălzită obține un compus al acestuia. Era clorura de aluminiu. Tratează acest compus cu amalgam de potasiu și obține mici cantități de amalgam de aluminiu.

Wöhler întors în Germania reia, în 1827, experiențele lui Oerstedt. Pornește de la clorură de aluminiu anhidră pe care o tratează cu potasiu metalic și reușește să obțină mici cantități din mult căutatul metal, care însă se prezenta ca un praf cenușiu. Wöhler, singur în laborator, era așa de puternic impresionat de acest succes încît strigă către pereți: „aluminiu metal“. Dar această descoperire, la început, nu entuziasmează pe nimeni căci în forma impură în care se găsea nu i se putea întrevădea nici o utilizare industrială. Wöhler întrezărește ceva din importanța acestui metal și peste cîțiva ani reia experiențele cu aluminiul. În anul 1845 trece peste potasiu vapori de clorură

de aluminiu, obținind de data aceasta aluminiu metalic compact, putându-i studia și proprietățile :



Aluminiul devine o noutate pasionantă pentru chimiști și metalurgiști. Metal alb-argintiu, maleabil și ductil, se putea bate cu ciocanul aproape ca aurul și argintul în foițe subțiri care puteau înlocui pe cele de cositor. De asemenea, era bun conducător de căldură și electricitate și, pe deasupra, foarte ușor, cel mai ușor dintre metalele uzuale și, în plus, nu se oxida la aer. Cu aceste proprietăți era evident că acest metal începea să intereseze lumea științifică și industrială. Se obținea însă foarte greu, era încă foarte puțin și, desigur, încă prohibitiv de scump pentru utilizări industriale, dar rămânea ca o curiozitate plină de promisiuni pentru experiențele de laborator.

În 1854, chimistul francez Henri Saint Claire Deville (1818—1881) reia cu toată seriozitatea cercetările asupra aluminiului. El îmbunătățește procedeul Wöhler, folosind la reducerea clorurii de aluminiu, nu potasiul metalic scump, ci sodiul metalic, mai ieftin. Deville reușește să obțină aluminiu topit turnat în bare, iar la Expoziția universală de la Paris din anul 1855 prezintă sub numele „argint din argilă” primul lingou din aluminiu și apoi tabachere, lanțuri și tacimuri din acest nou metal. Este unul din marile succese ale acestor expoziții. Vizitatorii sînt uimiți de acest metal strălucitor și ușor.

Napoleon al III-lea, devenit împărat al Franței în 1852, avea o pasiune deosebită pentru toate noutățile științifice și tehnice. Se entuziasma cu ușurință de realizările deosebite. Cînd referentul său pentru problemele de fizică și chimie J. B. Dumas îi raportează succesul lui Deville, care extrage din argilă un nou metal ca argintul, dar mult mai ușor decît acesta, împăratul Franței care era angajat în războiul Crimeii dorea ca să se facă, din acest metal ușor, platoșe pentru soldați. El și acordă lui Deville fonduri și încurajări pentru astfel de lucrări.

Deville nu ajunge să facă scuturi pentru soldați, dar înțelege marea importanță a acestui metal pentru industrie. El atrage atenția asupra importantului zăcămint de

minereu de aluminiu ce fusese descoperit încă din anul 1822, în Franța, lângă localitatea Baux, de unde provine și numele de bauxită păstrat pînă astăzi. Tot Deville semnalează importanța unui alt mineral de aluminiu care se găsește în Groenlanda, criolitul, și care va deveni, mai târziu, un foarte bun fondant pentru aluminiu.

Pentru pătrunderea aluminiului în industrie trebuia să se reducă substanțial prețul. El se ieftinește de la 1120 franci/kg în 1855, la 366 franci/kg în 1856. Nu era însă suficient, el continuînd să fie prea scump.

În anul 1855, H. Rose la Berlin și Percy la Londra obțin aluminiu prin reducerea criolitolui cu sodiu metalic, iar Bekedorf recomandă reducerea criolitolui cu magneziu în loc de sodiu. Ambele procedee erau scumpe. Criolitul este o fluorură dublă de aluminiu și sodiu.

Aluminiul intrase însă în preocupările oamenilor de știință. În 1856 R. Bunsen, concomitent cu Deville, realizează descompunerea clorurii duble de aluminiu și sodiu cu ajutorul curentului electric și apoi Deville imaginează o nouă îmbunătățire a metodei, trecînd curent electric printr-un amestec de criolit și clorură dublă de aluminiu și sodiu, criolitul dînd o mai mare fluiditate materiei supuse electrolizei.

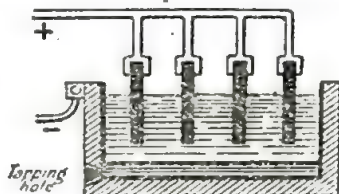
Dar la mijlocul secolului trecut curentul electric însemna cheltuială mare, de aceea, pînă în 1886 aluminiul se extrăgea tot prin metode chimice : din clorură dublă de aluminiu și sodiu cu sodiu metalic. Producția de sodiu metalic mai ieftin se datorează tot lui Deville. Electricienii epocii se ocupă și ei cu tot mai mare seriozitate de a produce curentul electric într-un mod mai simplu și, evident, mult mai ieftin.

În 1884, frații A. și E. H. Cowles Bros reușesc să obțină aluminiu, reducînd în cuptor electric alumina cu cărbune. Se degaja oxid de carbon și rămînea aluminiul metalic, după reacția :



Dar cărbunele la temperatură ridicată are o puternică afinitate și față de aluminiu, așa că se forma nu numai aluminiu metalic, ci și carbură de aluminiu ( $\text{C}_3\text{Al}_2$ ), compus care la separare producea dificultăți serioase.

Anul 1886 devine anul decisiv al industriei a aluminiului. Charles Martin Hall, chimist din Statele Unite, descoperă procedeul de fabricare industrială a aluminiului prin electroлиза aluminei topite împreună cu criolitul. Dar și în partea de dincoace a Atlanticului, pe continentul european, chimistul francez P. L. T. Héroult realizează în același an



Instalația de electroliză a lui Héroult pentru fabricarea aluminiului.

(cu 7 săptămâni după chimistul american) același procedeu (deosebiri dintre ele fiind minore).

Amândoi acești inventatori erau tineri, născuți în 1863, având deci fiecare 23 de ani și, coincidentă, amândoi au murit în același an — 1914, deci la vârsta de 51 de ani.

Aluminiul continuă să prezinte un interes din ce în ce mai mare pentru industrie. Se caută căile pentru obținerea sa prin procedee mai puțin costisitoare și mai perfecționate astfel ca metalul obținut din alumină și criolit să-și păstreze calitățile pentru a putea fi prelucrat.

Totuși dezvoltarea producției industriale a acestui metal mergea încet, prea încet. Aluminiul la ieșirea din cup-torul de electroliză se oxida repede, devenea uneori casant și se transforma cu ușurință în praf. Cauza avea să se lămurească mai târziu. Era vorba de prezența unor impurități, în special fier (aproape 5%) și care nu se puteau elimina. Trebuiau folosite materii prime mult mai pure (alumină și criolit). Abia în 1895, Héroult obține aluminiu cu o puritate de 99,5%. Triumful acestui nou metal era asigurat. Aviația care avea să se dezvolte spectaculos dovedea că de fapt aluminiul era metalul așteptat. Într-adevăr, aeronautica da un imbold major producției de aluminiu, a cărui fabricare creștea mereu, iar procedeul



Hall-Hérout, cu mici modificări se extinde și în linia marl se folosește și astăzi.

După anul 1888 uzinele „Frații Bernard” și apoi „Société Electrométallurgique Française” încep fabricația după brevetul Hérout, iar în 1889 „Pittsburg reduction Co” lucrează după brevetul Hall. În Germania, Killiani începe producția de aluminiu la „Aluminium Industrie A. G.”. Hérout începe la uzinele din Elveția „Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft” fabricarea de aliaje de aluminiu și în special de aluminiu-cupru. El beneficiază și de cuptorul pentru topirea metalelor, realizat de Siemens, în care căldura nu mai vine din afara cuptorului, ci chiar din interiorul său. Aluminiul se impune și în utilizări electrice, casnice etc. La cererile tot mai mari ale pieții comerciale începe goana după minereuri. Criolitul se găsea în cantități mai mari numai în Groenlanda, iar bauxita din Franța devine în curând insuficientă. Se explorează în alte țări. Se găsește la început în Ungaria, Iugoslavia, S.U.A., Guyana etc. Cea mai multă bauxită conținea impurități, în special fier, a cărei înlăturare era dificilă. Necesita o tratare cu o soluție de hidroxid de sodiu.

Un inconvenient al aluminiului era temperatura sa de topire prea joasă, fapt important pentru fabricarea avioanelor care prin frecarea de aer, la viteze mari, se încălzeau și pierdeau din rezistență. A fost necesară fabricarea de diferite aliaje pentru a se mări rezistența și punctul de topire.

Aluminiul metalic curat era neoxidabil în aer. Dar aluminiul sub formă de pudră, la cald devenea extrem de reactiv față de oxigen. Nu numai față de oxigen curat, ci și față de aer și chiar față de unii compuși oxigenați ai altor metale; de la aceștia putea lua oxigenul, eliberând metalul respectiv. Această ultimă proprietate, aplicată cu mare succes de H. Goldschmidt, realizează, așa cum s-a mai arătat, o importantă metodă în metalurgie. Ea are la bază această afinitate deosebită a aluminiului de a se combina cu oxigenul din alți oxizi metalici eliberând metalul după reacția:



Reacția deși pornește numai la cald, după ce începe, degajă o cantitate foarte mare de căldură (chiar  $3\,000^{\circ}\text{C}$ ), la care metalele din oxizi se topesc și curg într-un creuzet, iar aluminiul se combină cu oxigenul.

Prin întrebuințările sale în aviație, aluminiul se impune ca un material strategic de mare importanță. Aluminiul înlocuiește și cuprul în cabluri electrice și compuşii ai săi au întrebuințări pînă și în fabricarea pietrelor prețioase cum sînt rubinul, safirul, ametistul etc., care sînt oxizi de aluminiu colorați cu diferite impurități.

În prezent cererile de aluminiu sînt foarte mari și de aceea prin explorările ce se fac continuu au fost descoperite zăcămintele mari în Jamaica, Surinam, Guyana, Ghana și Australia ; primele două țări menționate sînt și cele mai mari producătoare din lume. Producția mondială actuală de aluminiu este de peste  $15\,000\,000$  t/an, ceea ce înseamnă că este de peste două ori mai mare decît cea de cupru.

Din 4 t de bauxită de bună calitate rezultă 2 t de alumina, iar din această cantitate o tonă de aluminiu metalic. Consumul de electricitate pentru obținerea unei tone de aluminiu este foarte mare aproape  $15\,000$  kWh, deci costul aluminiului este în mare măsură determinat de costul energiei electrice.

Iată de ce dacă minereul de fier ar scdea rapid și omnirea ar trebui să treacă la fabricarea aluminiului în loc de fier, acest lucru nu ar fi posibil încă, deoarece lumea nu produce atîta energie electrică pentru a fabrica aluminiu în cantitate egală cu fierul.

## BERILIUL

Antichitatea a cunoscut unele pietre prețioase ca smaraldul, crisoberilul și aquamarinul care sînt combinații ale beriliului.

În anul 1797, chimistul francez L. N. Vauquelin analizează un mineral numit beril, care conținea aluminiu, siliciu, beriliu și oxigen și care era de fapt un silicat dublu de beriliu și aluminiu. După mai multe calcinări și tratări cu soluții acide și alcaline obține un precipitat despre care

credea că este hidroxid de aluminiu, căci tratat cu hidroxid de potasiu se dizolva ca și acesta. Studiat mai atent, constată că spre deosebire de hidroxidul de aluminiu care este solubil în carbonatul de amoniu, cel de beriliu, tratat analog, da un precipitat alb, precum și alte reacții diferite de cele ale sărurilor de aluminiu. Anul următor (1798), Vauquelin anunță în „Analele de chimie” din Paris descoperirea unui pământ nou pe care-l numește „pământ de beril”. Editorii revistei propun numele de gluciniu după gresescul *glucos* = dulce, din cauză că sărurile acestui „pământ” aveau această calitate. Este vorba deci, nu de descoperirea beriliului metalic, ci de oxidul acestuia.

Peste trei decenii, în 1828 chimistul F. Wöhler în Germania și, separat, chimistul De Bussy, în Franța, reduc clorura de beriliu cu potasiu și obțin noul element, beriliu :



Ei nu sînt mulțumiți de denumirea gluciniu, căci și alte săruri au proprietatea de a fi dulci și propun numele beriliu, după numele mineralului din care fusese obținut. Termenul beriliu se extinde în toate țările în afară de Franța, unde și astăzi se folosește denumirea gluciniu.

D. Mendeleev în sistemul său periodic stabilește că acest metal este bivalent.

În anul 1898, chimistul francez Lebeau descoperă o altă metodă de a obține beriliu. El pune într-un creuzet de nichel sare de fluorură de beriliu amestecată cu fluorură de sodiu și prin electroliza acestui amestec obține beriliu metalic. Acest procedeu, cu unele modificări, se folosește și astăzi (amestecul este format din cloruri în loc de fluoruri, iar creuzetul este de grafit). În 1916, pe baza lucrărilor lui H. Cooper se obține beriliu sub formă de lingouri și el intră astfel în circuitul tehnologic și comercial. Operațiunea de izolare a beriliului nu este ușoară din cauză că impuritățile conținute și în special oxidul de aluminiu și bioxidul de siliciu necesită reacțiuni energice pentru a fi îndepărtați. Acidul sulfuric transformă beriliul în sulfat de beriliu care prin calcinare dă oxidul de beriliu.

Studiindu-se proprietățile noului metal se constată că el este foarte reactiv din punct de vedere chimic. Are o

mare afinitate față de oxigen, dar în aer uscat este destul de stabil, deși se acoperă cu un strat foarte subțire de oxid. Încălzit în oxigen arde cu flacără strălucitoare (orbitoare) și se transformă în oxid de beriliu. Sub formă de pulbere, beriliul descompune apa la cald. Reacționează și cu sulful, azotul, hidrogenul, carbonul, siliciul etc. Aliajele beriliului cu nichel, cupru, aluminiu sînt întrebuintate în tehnică, căci sînt rezistente la coroziune, chiar și în apa de mare. Aliajele sale sînt antimagnetice. Sculele și piesele făcute din aliaje cu beriliu nu dau scînteii la izbire, calitate importantă în unele sectoare industriale. Beriliul este transparent la radiațiile X și de aceea se întrebuintează la confecționarea ferestrelor la tuburile Röntgen.

În anul 1933, Rayleigh (tinărul) se ocupă de studiul beriliului din mineralul beril, iar în 1938, Ladj obține beriliu prin reacție nucleară, pornind de la bor.

O proprietate deosebit de importantă a beriliului este folosită în reacțiile nucleare. Beriliul este o excelentă sursă de neutroni, care se obțin prin bombardarea beriliului cu particule alfa după reacția descoperită în 1938 de Gluckauf și Paneth :



În tehnica nucleară, beriliul se folosește la încetinirea vitezei neutronilor și deci ca material în construcția reacatoarelor atomice.

## VII. HALOGENII

Cel care a introdus pentru prima dată cuvîntul „halogen” este un chimist modest, aproape trecut în uitare, I. S. Schweiger. El l-a folosit la început pentru a indica elementul clor descoperit de Scheele.

Acest termen este apoi extins de către chimistul J. Berzelius pentru întreaga grupă cunoscută atunci : clor, iod și brom. Numele halogen provine de la cuvintele grecești *halos* = sare și *gennao* = a produce, deci producător de săruri. Într-adevăr, aceste elemente se combină în general direct și cu mare ușurință cu metalele și dau săruri. În această familie sînt cuprinse, în ordinea descoperirii, elementele clor, iod, brom, fluor și astatiniu, ultimul fiind descoperit pe cale artificială.

În descoperirea și studierea halogenilor se găsesc angajate nume din cele mai celebre de la Scheele. Lavoisier și Berthollet la Davy, Gay-Lussac și Thénard, cit și trei nume noi de chimiști francezi : Courtois, Balard și Moissan.

Clorul, iodul și bromul au fost descoperite fără dificultăți deosebite, fiind rezultatul a numeroase experiențe, cit și a spiritului de observație al chimiștilor. Descoperirea clorului de către Scheele a dat naștere însă la o serie de controverse care au durat patru decenii, pînă ce s-a stabilit că este un element chimic și nu un acid cum credea descoperitorul.

Fluorul, în schimb, a fost izolat după eforturi cu totul deosebite, făcute de numeroși cercetători între care și nume ilustre ca : Scheele, Gay-Lussac, Davy și Moissan. În eforturile depuse pentru descoperirea fluorului, Gay-Lussac și Davy și-au deteriorat sănătatea, îmbolnăvinduse de plămîni, iar alți doi chimiști, Knox și Louvet, mor intoxicați din cauza acidului fluorhidric folosit la izolarea fluorului.



Pentru descoperirea fluorului s-au străduit zeci de oameni de știință mai bine de  $\frac{3}{4}$  de secol. După ce, datorită abilității și perseverențelor experiențe, Moissan a reușit să-l izoleze, H. F. Roscoe a scris : „una dintre cele mai dificile probleme ale chimiei moderne a fost rezolvată“.

Primele 4 elemente din această grupă, clorul, iodul, bromul și fluorul alcătuiesc, prin analogia combinațiilor lor, o familie foarte omogenă. Proprietățile lor fizice sînt extrem de diferite : fluorul și clorul sînt gaze, bromul lichid, iar iodul solid. Se poate observa ușor că pe măsură ce greutatea lor atomică crește se face tranziția, în salturi, de la un element la următorul și se trece totodată de la starea gazoasă la cea lichidă, iar apoi la cea solidă. La fel se petrec lucrurile și cu culoarea celor patru halogeni, intensitatea ei crescînd pe măsură ce se mărește greutatea atomică : fluorul gazos este puțin verzui, clorul galben-verzui, bromul lichid-roșu-maroniu, iar iodul solid-violet.

Tot așa, reactivitatea chimică a halogenilor descrește pe măsură ce greutatea atomică crește. Astfel, fluorul se combină cu hidrogenul chiar la întuneric cu violența exploziei, clorul numai la lumină, iar celelalte două mai lent.

Este un admirabil exemplu în care se arată că prin creșterea cantitativă a greutății atomice se realizează salturi calitative, confirmîndu-se astfel legea dialectică a trecerii de la cantitate la calitate.

## CLORUL

Descoperirea clorului este legată de acidul clorhidric, deoarece a fost separat din această combinație. Acidul clorhidric este amintit de Basilius Valentinius la începutul secolului al XV-lea, dar abia pe la mijlocul secolului al XVII-lea (1648) R. Glauber (1604—1673) arată că încălzind sare umedă într-un cuptor cu cărbune și conducînd vaporii ce se degajă, rezultă acest „spirt de sare“ (acidul clorhidric). Zece ani mai tîrziu, tot Glauber arată o metodă mai simplă, obținînd acid clorhidric prin acțiunea acidului sulfuric asupra sării de mare, celălalt produs rezultat fiind sulfatul de sodiu, căruia îi găsește aplicații în



CARL  
WILHELM  
SCHEELE.

medicină ca purgativ. Această sare, care-i poartă numele (sarca lui Glauber), se folosește și astăzi în produsele farmaceutice. X

Peste mai bine de un secol, în 1772, chimistul englez Priestley folosește același procedeu (acid sulfuric și sare), dar nu mai culege acidul clorhidric ce se degajă deasupra unui vas cu apă, în care este foarte solubil, ci peste mercur și obține astfel acid clorhidric gazos. Priestley îl numește „acid muriatic” de la „muria”, care în limba latină înseamnă apă sărată.

Doi ani mai târziu, în 1774, chimistul suedez C. W. Scheele se ocupă cu studiul piroluzitei — bioxidul de mangan. În cadrul meticuloaselor sale experiențe face să acționeze asupra bioxidului de mangan și „acidul muriatic” (acidul clorhidric) și constată că se degajă un gaz galben-verzui, puternic sufocant, extrem de solubil în apă și care decolora florile. †

Ce putea fi noul gaz în fața acestui experimentator destoinic și cel mai prolific din istoria descoperirilor chimice ale secolului al XVIII-lea care în 44 de ani de viață a făcut 44 de descoperiri chimice, dar care judeca fenomenele chimice prin prisma teoriei flogistice a lui G. E. Stahl (1660—1734), doctrină care stăpânea lumea chimiștilor de multe decenii ?

El trebuie să fie, judeca Scheele, un acid muriatic (acid clorhidric) căruia bioxidul de mangan i-a „consumat” flogisticul (hidrogenul) și de aceea îl numește „acid muriatic deflogisticat”.

Este curios că Scheele, care considera hidrogenul ca flogistic, dacă ar fi raționat : acid muriatic (adică  $\text{HCl}$ ) minus hidrogen, ar fi ajuns la concluzia că este vorba despre clorul elementar. Până să se ajungă la această clarificare mai trebuia însă așteptat 35 de ani.

Dar ideile teoretice și chiar interpretarea teoretică a unor experiențe clare avansau încet în urmă cu două secole. Astfel, abia după un deceniu de la descoperirea clorului de către Scheele, chimistul francez C. L. Berthollet (1748—1822) se ocupă în 1785 și el de acest „acid muriatic deflogisticat”. Berthollet constată un fapt interesant : dizolvînd în apă „acid muriatic deflogisticat” (care de fapt era clorul) și expunînd apoi apa la lumina solară, din ea se degajau încet mici bule de oxigen, iar în soluția apoasă apăreau, pe încetul, acid muriatic (acid clorhidric). Berthollet, ca susținător al teoriei lui Lavoisier că toți acizii conțin oxigen, interpretează acest fenomen ca o nouă confirmare a teoriei lui Lavoisier.

Așadar, acidul muriatic este după credința lui Berthollet un compus al acidului muriatic cu oxigenul și îl numește deci „acid muriatic oxigenat”.

Berthollet nu poate pătrunde fondul fenomenului ce se petrecea cu clorul dizolvat în apă, dar în cercetările pe care le face descoperă proprietățile decolorante ale apei de clor și pune astfel bazele unei noi ramuri industriale : înălbirea țesăturilor.

➤ Lavoisier aprecia experiența lui Berthollet (prin care clorul dizolvat în apă, la lumină degajă mici bule de oxigen) ca un sprijin al teoriei sale că toți acizii conțin oxigen.

Chiar în 1789, Lavoisier considera că acidul muriatic (acidul clorhidric) este un compus al bazei (elementului) ipotetice „muriu”, iar clorul ca fiind un oxid al acidului muriatic. Lavoisier considera astfel că între acidul muriatic (HCl) și acidul muriatic oxigenat (clorul) este aceeași asemănare ca între acidul sulfuros și cel sulfuric.

Trebuiau să mai treacă trei decenii pentru a se lămuri acest fenomen extrem de simplu în aparență al degajării de oxigen dintr-o soluție de clor în apă, ținută la lumină. Această „nouă descoperire a clorului” sau, cu alte cuvinte, pentru stabilirea faptului că clorul este un element chimic și nu un acid oxigenat, avea să pună față în față într-o dispută extrem de vie pe englezul H. Davy cu francezul Gay-Lussac care împreună cu suedezul J. Berzelius (1779—1848) erau cei mai mari chimiști ai epocii.

O primă polemică științifică dintre Davy și Gay-Lussac avusese loc — cum s-a arătat — îndată după ce Davy descoperise metalele alcaline, deci în 1807. O altă dispută între acești doi savanți avea să aibă loc în 1809—1810, pentru atribuirea calității de element, clorului. Dar acești doi mari chimiști aveau să se înfrunte și mai departe în legătură cu descoperirea iodului, a bromului, a borului și în încercările lor de a izola fluorul.

Considerăm utilă o succintă prezentare a acestor două personalități, care aveau să se contrazică pe terenul descoperirilor, cu o pasiune neobișnuită, care i-a dus de la discuții științifice până la limita penibilului. O primă coincidență : amândoi sînt născuți în același an, 1778. Și unul și altul s-au remarcat de tineri în descoperiri științifice și sfîrșesc în onoruri cu totul deosebite. Gay-Lussac trăiește însă cu 21 de ani mai mult decît Davy.

H. Davy, la 21 de ani este profesor de chimie la Institutul regal din Londra, unde obținuse succese deosebite care-l duc, la 25 de ani — în 1803 —, să devină membru al celebrei Societăți regale de științe (de fapt, Academia de științe). În 1807, la 29 de ani, prin descoperirea potasiului și sodiului, devine celebru în întreaga Europă și este ales, în 1812, membru asociat și al Academiei de științe din Paris, iar în 1822 președintele Societății regale de științe din Lon-

dră, fiind considerat personalitatea științifică cea mai celebră a M. Britanii și, poate, a Europei acelor vremuri.

Ca să se vadă considerația de care se bucura, amintim faptul că în anul 1813, când Franța se afla în război cu Marea Britanie, împăratul Napoleon îi acordă lui Davy un permis special de a trece prin Franța în drum spre Italia pentru căutarea sănătății. Dar această traversare se face și cu un popas de 6 luni la Paris unde se întâlnește cu prieteni și alți oameni de știință din capitala țării inamice. În 1812, Davy se căsătorește cu o văduvă foarte bogată și își poate permite luxul de a-și utiliza un laborator cu aparatura cea mai scumpă (vase de platină și aur) și să facă experiențe cu diamante, arătând că aceste pietre prețioase nu sînt decît carbon curat și că ard transformîndu-se total în  $\text{CO}_2$ . Cine și-ar mai arde astăzi diamante ca să le transforme în gaz fără valoare? Davy și-a mai confecționat și un laborator mobil cu care mergea în voiajuri în Franța, Elveția, Italia unde făcea mici analize și căuta să pătrundă secretul culorilor folosite de pictorii antici.

Davy era însă mereu aproape de nevoile științifice și tehnice ale poporului său. În M. Britanie, țară de mineri, căuta să-i ajute pe muncitorii din adîncurile pămîntului să evite exploziile periculoase de grizu și inventează lampa de siguranță care-i poartă numele și care-l face foarte popular. Amiralitatea britanică îl consultă în problema blindajului vapoarelor. Dar Davy prin căsătorie este atras tot mai mult spre viața mondenă și voiajuri, în detrimentul preocupărilor științifice.

Gay-Lussac își începe cariera științifică cu o descoperire făcută la 24 de ani — legea dilatării gazelor — și care singură i-ar fi asigurat un loc de cinste în istoria științelor fizico-chimice. După această descoperire este luat sub protecția sa de către Berthollet care, după moartea lui Lavoisier și după ce Napoleon pe care Berthollet a început să-l inițieze în tainele chimiei și-l însoțește și în expediția din Egipt, devine cel mai renumit chimist al Franței.

Dar așa precum secolul nostru este caracterizat prin pasiunea oamenilor pentru cucerirea Cosmosului, tot așa la începutul secolului trecut oamenii erau entuziasmați de cucerirea atmosferei cu balonul. Gay-Lussac, care stu-



dia gazele, face în 1804 o ascensiune cu Biot, iar apoi, urmărit de privirile uimite a zeci de mii de parizieni urcă singur cu balonul la 7 016 metri, înălțime la care nu ajunsese nimeni pînă atunci.

În 1808, Gay-Lussac descoperă legea combinațiilor gazoase și îndată după aceasta, în 1809, este numit profesor de chimie la Institutul Politehnic din Paris și profesor de fizică al Facultății de Științe a Universității Sorbona. Ca profesor, Gay-Lussac este foarte aproape de studenți și cursurile sale sînt un fel de discuții. Între elevii săi se numără și marele chimist german de mai tîrziu, Liebig, cu care descoperă fulminații.

Savantul francez realizează și perfecționează aparatură de laborator, instituie metode noi de analiză și descoperă cianogenul.

În 1835 se ocupă de îmbunătățirea fabricării acidului sulfuric, care devine tot mai important odată cu dezvoltarea industriei chimice. Inventează „turnul” de recuperare a vaporilor nitroși, care au rol de catalizatori, turn care-i poartă și astăzi numele și a cărei utilizare se generalizează în 1842.

În anul 1807, după ce Davy descoperă potasiul și sodiul, Gay-Lussac face și el experiențe în acest domeniu, dar o explozie îi atinge ochii. După luni de zile, timp în care trebuia să stea legat la ochi își revine, dar nu abandonează experiențele cu sodiu și potasiu. Dacă Davy le descoperise cu ajutorul pilei lui Volta, Gay-Lussac realizează obținerea acestor metale alcaline prin încălzirea alcaliilor cu fier înroșit.

Apariția clorului pe masa de experiențe a chimiștilor pasionează în egală măsură pe Davy și pe Gay-Lussac (cu J. Thénard), între ei apărînd o dispută aprigă pe teme științifice.

După ce Davy descoperă metalele alcaline își creează și un puternic grup electrogen și face experiențe și cu acidul muriatic oxigenat al lui Berthollet. În 1808 încearcă acțiunea potasiului asupra acidului clorhidric gazos și constată că se formează hidrogen. Merge mai departe și observă că dacă în reacție nu există și apă, nu se poate ajunge la acid muriatic (clor), și nici cel puțin ca urme.

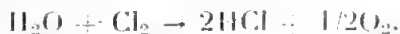
Aceste experiențe le face — începînd din 1809 — și „rivalul” său din Franța, Gay-Lussac (cu Thénard). Aceștia folosesc în loc de potasiu, sodiu și constată același lucru : se degajă hidrogen și rămîne sare și nu oxigen sau alt compus oxigenat. Încălzind apoi acid muriatic oxigenat cu cărbune constată că nu rezultă oxid de carbon, cum ar fi fost normal în cazul unui compus care conține oxigen. Gay-Lussac și Thénard încep să vadă că este vorba de un corp simplu nu de unul compus și scriu, în 1811, concluziile experiențelor lor din 1808 :

„Gazul muriatic oxigenat (clorul) nu este descompus de carbon și putem după acest fapt și cele care sînt prezentate în memoriu să presupunem că acest gaz este un corp simplu. Fenomenele pe care le prezintă se explică destul de bine în această ipoteză”. Dacă s-ar fi oprit aici, prioritatea definitivă a lui Gay-Lussac și Thénard ar fi fost evidente, dar din cauza inerției față de teoria lui Lavoisier și Berthollet ei continuă : „noi nu încercăm deloc să o apărăm (această ipoteză n.n.) pentru că ne pare că se explică și mai bine privind acidul muriatic oxigenat ca un corp compus”.

Guy-Lussac fusese asistentul lui Berthollet, care l-a sprijinit atît la numirea ca profesor, cît și în alte împrejurări și nu putea merge cu raționamentul pînă la capăt, căci aceasta însemna prăbușirea teoriei lui Lavoisier „că toți acizii conțin oxigen”. De altfel, chiar denumirea dată de Lavoisier, „oxigen” provine de la *oxus* = acid și *gēnao* = producător, deci producător de acizi. Totuși, zilele acestei teorii devin numărate.

Aici intervine din nou acel chimist modest, dar de o mare perspicacitate — pe care l-am întîlnit și la descoperirea potasiului —, cu un aport original și deosebit de important, care se numește Curandau (căruiua istoria chimiei nu i-a reținut nici cel puțin prenumele), și care lămurește și misterul ce a încurcat și pe Lavoisier și pe Berthollet și pe mulți alții. Astfel, se știa că dacă se dizolvă clor în apă și se expune la lumina solară se degajă încet oxigen și în soluție apare în loc de clor, acid clorhidric. Curandau arată că este clar că nu poate apărea oxigen din pretinsul acid muriatic oxigenat (clor) decît în prezența apei și că oxii-

genul ce se degajă provine din descompunerea apei, iar hidrogenul ce rezultă prin această descompunere se combină cu radicalul acid și formează acidul clorhidric ce se constată în soluție. Este de altfel exact felul în care se explică și astăzi această acțiune a clorului cu apa și care este de o mare simplitate :



Dar Curandau era un necunoscut față de somitățile epocii angajate în această controversă și astfel interpretarea sa, extrem de justă, nu este luată în serios.

La 12 ianuarie 1809, Davy, după o serie de experiențe, prezintă în fața Societății regale din Londra un memoriu din care reținem :

„Eu am ținut cont în 1808 de acțiunea potasiului asupra gazului muriatic (acidului clorhidric), în care se producea peste o treime din volumul său de hidrogen și am stabilit că în nici un caz nu se poate forma acid muriatic cu acid muriatic oxigenat sau cu muriatic sec, fără a face să intervină apa”.

„În volumul al II-lea din *Memoires d'Arcueil* din 1809 (vol. II) Gay-Lussac și Thénard au descris o serie lungă de fapte relative la acidul muriatic și acidul muriatic oxigenat. Unele din experiențele lor sînt asemănătoare cu cele descrise în Memoriul anterior, altele sînt noi și extrem de curioase...”

„Unul din faptele cele mai singulare pe care l-am observat, fapt pe care deja l-am raportat, este acela că carbonul este fără acțiune asupra gazului muriatic și asupra gazului muriatic oxigenat, în contact cu arcul voltaic”.

„Experiența repetată de mai multe ori m-a făcut să pun la îndoială existența oxigenului în această substanță”. (Phil. Transact, 1810, p. 231).

H. Davy, care nu era legat cu nimic de școala franceză a lui Lavoisier, lămurește lucrurile și arată clar că pretinșul acid muriatic oxigenat este un corp simplu, care prin combinare cu hidrogenul dă acid muriatic (acid clorhidric). Mai mult, numește acest corp simplu (la sugestia lui Ampère) „chlorine” (de la grecescul *chloros* = galben verde) care în românește a devenit clor.

Astfel, teoria lui Lavoisier în legătură cu acizii (că toți ar conține oxigen) este abandonată, întrucât se face dovada că există și acizi fără oxigen (hidracizi) precum și săruri fără oxigen. Această nouă teorie a lui Davy este însă criticată, nu numai de școala franceză a epocii, ci și de un apreciat englez, profesor de chimie de la Edinburg, care rămăsese adept al teoriei lui Lavoisier, Murray.

Savanții francezi Gay-Lussac și Thénard nu-și pot ierta faptul că nu au dus pină la capăt concluziile la care au ajuns înaintea lui Davy, că clorul este un element, și în 1912 mai scriau : „Noi am stabilit primii, dl. Thénard și eu mine, printr-o serie de numeroase experiențe care ne sînt proprii, că putem considera acidul muriatic oxigenat ca un corp simplu, pentru că nu avem nici un mijloc direct de a demonstra prezența oxigenului. Noi am dezvoltat această ipoteză în Memoriul pe care l-am citit la Société d'Arcueil în 26 februarie 1809, dar el a părut așa de extraordinar încît și Berthollet ne-a cerut să-l enunțăm cu cea mai mare rezervă...”.

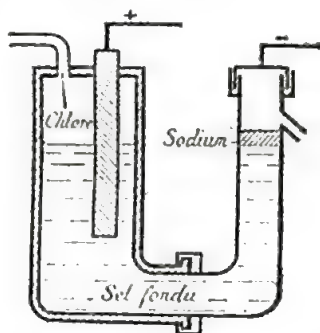
Ca încheiere la acest capitol, în care s-a rezumat întrecerea între cei doi savanți de pe cele două maluri ale Canalului Minciei, extragem din cartea pe care a scris-o John Davy despre fratele său : „Această polemică, dusă cu acreală inutilă, nu a rămas fără rezultate. Ea a dus la descoperirea a două gaze noi, euclorina (acidul cloros) compusă din clor, hidrogen și oxigen, și fosgenul produs din clor și oxid de carbon...”

Descoperirea iodului și bromului, ce urmau să aibă loc după cîțiva ani, aveau să întărească definitiv ideea existenței acizilor fără oxigen.

Parc curios faptul că în această polemică iscată de un corp chimic descoperit de suedezul Scheele, profesorul Berzelius, tot sucdez și mare autoritate în chimia acelei epoci, nu s-a amestecat de loc. Berzelius era mai tînăr cu numai un an decît Davy și Gay-Lussac.

Scheele, studiînd proprietățile acestui gaz, rămîne foarte surprins atît de acțiunea sa violentă asupra metalelor, cît și de faptul că îngălbeneste florile. Tot descoperitorul observase că dizolvat în apă se transformă cu înecut în acid muriatic.

Gay-Lussac și Thénard încearcă să „dezoxideze” acidul muriatic oxigenat (clorul) pentru a izola baza ipotetică a lui Lavoisier „murium”-ul. Pentru aceasta, ei trec acest gaz — probabil uscat — peste cărbune încălzit la roșu și așteaptă să obțină oxid, nu bioxid de carbon, cum ar fi fost



Schema aparatului de electroliză a clorurii de sodiu pentru obținerea clorului și sodiului.

normal dacă acest corp conținea oxigen. Neputînd constata prezența acesteia, ei au conchis că : „Faptul poate fi explicabil în ipoteza că acidul oximuriatic este un element”.

Astăzi, lucrurile sînt simplu de explicat. Clorul dizolvat în apă acționează sub influența luminii asupra apei și dă în prima fază acid hipocloros ( $\text{ClOH}$ ), care apoi se descompune în acid clorhidric, ce rămîne în soluție, și oxigen gazos care se degajă încet sub formă de bule. Oxigenul care se degajă din soluția de clor în apă și care a încurcat pe Berthollet și pe Lavoisier nu provine din acidul oximuriatic (clor), ci din apa pe care o descompune.

Accastă reacție în anumite condiții poate merge și invers :



Ea stă la baza unui important procedeu pentru prelucrarea industrială a clorului și poartă numele descoperitorului său, Deacon, care a brevetat-o în anul 1870.

O altă reacție folosită la fabricarea clorului este cea a lui Weldon, din anul 1866. Ea constă din oxidarea acidului clorhidric cu bioxid de mangan :





Este de fapt vechea reacție pe baza căreia Scheele descoperise clorul în 1774.

În prezent, clorul se fabrică în special prin electroliza clorurii de sodiu, obținându-se totodată sodă caustică și hidrogen.

Utilizările clorului sînt nenumărate. De la fabricarea acidului clorhidric (în special din clor rezidual) la cloruri și clorați și pînă la cloroform și tetraclorură de carbon. Apoi, de la sterilizarea apei potabile la fabricarea unor medicamente și pînă la insecto-fungicide. Dacă înainte potențialul industriei chimice al unei țări se aprecia după cantitatea de acid sulfuric consumat, astăzi dezvoltarea industriei chimice organice se judecă după consumul de clor.

## IODUL

La mijlocul anului 1811, cînd nici nu se terminase disputa dintre Davy și Gay-Lussac, chimistul francez Bernard Courtois (1777—1833) care lucra lîngă Paris, într-o instalație de fabricat salpetru, în încercarea de a transforma azotatul de calciu în azotat de potasiu necesar fabricării explozivilor, întrebuintează și un extract apos din cenușa de varec (o specie de alge). Courtois constată că vasele de cupru în care lucra se corodau foarte repede. Observînd mai atent acest fenomen, trage concluzia că trebuie să fie o reacție între cupru și un corp necunoscut care este în legătură cu cenușa varec-ului extras din apa de mare. Dar care să fie acest corp necunoscut și cum să se ajungă la izolarea lui ?

Evaporează extractul de varec din apa de mare și obține niște cristale de sulfat de potasiu, apoi altele de sulfat de sodiu, clorură de sodiu și, în sfîrșit, carbonat de sodiu și cîțiva sulfiți rezultați din calcinarea puternică a sulfurilor. Deci nimic necunoscut.

Lichidul rămas, după ce sărurile menționate au fost separate, îl tratează la cald cu acid sulfuric și spre marea lui surpriză apar „vapori de o superbă culoare violetă”, dar care erau „puternic iritanți”. Apoi condensează vaporii într-o retortă și obține niște cristale de un violet strălucitor.

Dar aceste cristale formează cu amoniacul o pudră extrem de explozivă, care îl cam sperie pe Courtois, deși el lucra la fabricarea explozivilor.

Mai constată că noua substanță nu reacționează cu oxigenul și nici cu carbonul că nu se descompune la cald, dar că se combină cu hidrogenul și cu fosforul. De asemenea, observă că se combină cu unele metale. Courtois însă nu merge mai departe; în fabrică nu are laborator pentru astfel de experiențe.

Apele mărilor și oceanelor conțin săruri de iod, dar în cantități extrem de mici, și extragerea lor ar fi anevoioasă. Unele plante marine însă și în special algele din familia varec au proprietatea extrem de curioasă de a fixa cu predilecție sărurile de iod concentrându-le și de aceea în cenușa acestor alge cantitatea de iod este mult mărită. Partea solubilă în apă din această cenușă conține în special săruri de sodiu, așa precum în cenușa plantelor de uscat predomină săruri de potasiu.

Dar Courtois — care făcuse și interesante cercetări cu opiumul, ca preparator de farmacie — devine industriș și nu mai are nici timp, nici posibilitatea de a analiza mai departe aceste cristale violete și de aceea dă o probă chimistului N. Clement (1778—1841), prietenul său din copilărie de la Dijon, pentru analize. Acesta nu se grăbește cu analizele cerute și abia după doi ani de zile, la 20 noiembrie 1813, comunică Academiei de științe rezultatul, arătând că este o substanță nouă, dar nu menționează că este vorba de un element chimic nou.

Anul 1813 este totemai anul în care chimistul englez Davy trece prin Franța spre Italia pentru îngrijirea sănătății — cu permisul special al lui Napoleon, de care s-a amintit mai sus. La Paris se întâlnește cu prietenii francezi cu care discută probleme științifice.

Courtois, probabil pentru a-și face relații mai deosebite cu marele Davy, îi dă acestuia o parte din substanța violetă din care mai dăduse și lui Ampère și lui Chaptal. Îndată ce află de acest lucru, rivalul francez al lui Davy, Gay-Lussac, merge la Courtois și la Clement și obține câteva cristale din substanța nou descoperită. El dorea să vadă

ce este aceasta, ca să nu apară o nouă descoperire a lui Davy, de astădată cu o substanță descoperită de un francez.

Concurența științifică are și părți foarte bune. Astfel, Gay-Lussac, știind că Davy este cu laboratorul portabil, se ocupă cu o grabă deosebită de cristalele violete descoperite de Courtois și în câteva săptămâni întocmește un memoriu amplu arătând că este vorba de un nou element chimic care se aseamănă prin reacțiile sale și prin proprietățile unor derivați, cu clorul.

Dar la descoperirea calității de element a iodului începe o nouă confruntare între Gay-Lussac și Davy care, din păcate, degenează la o luptă de prioritate și la expresii deloc agreabile. Fiindcă este vorba de o polemică științifică în legătură cu stabilirea dreptului de prioritate la anunțarea iodului ca element, polemică asemănătoare — dar mai violentă decât cea care a avut loc în legătură cu clorul — considerăm util să prezentăm câteva fraze din această dezagreabilă polemică pentru stabilirea dreptului lor de prioritate.

Într-un articol, Gay-Lussac scria :

„Sint mai bine de doi ani de când de Courtois a descoperit iodul, cînd dl. Clement îl anunță la Institut în 29 noiembrie 1813. Dl. Courtois a observat multe din proprietățile sale și în particular aceea de a forma o pudră foarte explozivă cînd este tratat cu amoniac. El și-a propus de a-i face cunoscute toate caracterele, dar îndepărtat de laborator de obligațiile sale de a fabrica salpetrul și de multe alte produse, el angaja pe dl. de Clement să continue cercetările” (Ann. de Chimie, 88, p. 304) și mai departe :

„Puțin timp după ce a arătat lui Davy iodul și i-a comunicat rezultatul experiențelor sale, dl. Clement citește nota sa la Institut, la sfîrșitul căreia anunță că el le voi continua.

La 6 decembrie 1813 eu am citit la Institut o *Notă* care a fost tipărită în Monitorul din 12 decembrie 1813”. (Ann. t. 88, p. 311).

„Eu nu amintesc aici decât că rezultatele pe care le conținea au determinat natura iodului și că eu am stabilit că această substanță este un corp simplu, analog clorului :

nimeni n-a contestat pînă acum că nu eu am făcut cunoșcută, primul, natura iodului și este sigur că dl. Davy n-a publicat rezultatele sale decît peste mai mult de opt zile după ce le-a cunoscut pe ale mele“ (Ann. t. 88, p. 322).

Experiențele lui Davy în legătură cu iodul fiind cunoscute, i se cere de Academia de științe din Paris o *Notă* cu rezultatele obținute. În scrisoarea pe care savantul englez o trimite în 11. XII. 1813 marelui naturalist G. L. Cuvier (1769—1832), care era secretarul permanent al Academiei din Paris, scrie :

„Mi-ați făcut onoarea de a-mi cere să vă comunic în scris ideile mele (asupra iodului n.n.). Mulți chimiști se ocupă astăzi de acest lucru și este posibil că o parte din aceste concluzii vor fi găsite de ei și în principal de dl. Gay-Lussac a cărei perspicacitate și abilitate ne face să sperăm într-o istorie completă a acestei substanțe“.

La 20 ianuarie 1814, în fața Societății regale din Londra se citește memoriul lui Davy în legătură cu iodul. Este curios că el este datat 10 decembrie 1813, deci înainte de nota lui Gay-Lussac, dar după ce savantul francez își citise nota sa în fața Academiei de științe (6. XII. 1813).

Davy, deși bolnav, nu voia să lase ca o nouă descoperire să nu fie studiată și de el. Importanța pe care o acordă iodului reiese din faptul că fiind în străinătate trimite trei memorii Societății regale în legătură cu experiențele sale asupra iodului, unul din Paris, al doilea din Florența și ultimul din Roma. Amărăciunea lui Davy față de Gay-Lussac reiese însă dintr-o scrisoare pe care savantul englez o scrie din Florența fratelui său, cu data 13 martie 1814 :

„Iodul a fost doi ani în stare embrionară. Cînd eu am venit la Paris, Clement m-a rugat să-l examinez, el credea că este un corp compus, produs din acid muriatic. Eu am lucrat citva timp ; am determinat că este un corp nou, care producea un acid particular prin combinare cu hidrogenul. Am împărtășit acest fapt lui Gay-Lussac, lui Ampère și altor chimiști. Primul a luat imediat „la parole du Seigneur de la bouche du serviteur“ și a tratat acest subiect cum a tratat potasiul și borul. Memoriul asupra iodului, pe care l-am trimis Societății regale eu l-am scris cu



aprobarea lui Clement, și o notă publicată în *Journal de Physique*, stabilește drepturile mele de prioritate”.

Faptul că Courtois descoperise acest nou corp chimic în 1811, iar lămurirea caracterului său elementar, deși dat pentru completare la oameni competenți, este tergiversată doi ani, a dus la aceste situații cu totul dezagreabile.

Această întârziere în publicarea unei descoperiri face pe englezii Nicholson și Tilloch să serie : se pare că iodul a fost descoperit de aproximativ doi ani, însă această este starea deplorabilă a celor ce cultivă știința în Franța, de a nu fi publicat nimic pînă la sosirea filozofului englez (Davy n.n.) în această țară”.

În 1820, Courtois împreună cu J. B. Dumas și medicul elvețian J. F. Coindet propun întrebuințarea iodului la tratarea gutei, iar J. B. Dumas introduce și tinctura de iod ca dezinfectant.

Ultimii ani ai vieții lui Courtois sînt trîști. Deși în 1831 i se acordă de către Academia regală (Franța era din nou



regat) un premiu în valoare de 600 franci aur pentru contribuția adusă în arta vindecării, banii se topesc repede, iar Courtois se zbate în sărăcie. Moare în 1838, la Paris, fiind întreținut în ultimele luni de o societate de binefacere. Nu toți „nemuritorii” au viață ușoară.

## BROMUL

Trece mai mult de un deceniu de la polemica dintre Davy și Gay-Lussac în legătură cu natura iodului, dar ecourile ei între oamenii pasionați de chimie nu se sting.

În 1824, un tânăr de 22 de ani, preparator de chimie la Facultatea de farmacie dintr-un oraș de provincie al Franței, Montpellier, cu numele de Jérôme Balard (1802—1876), citind articolele științifice în legătură cu descoperirea iodului de către Courtois vrea să știe dacă și plantele din apele Mării Mediterane conțin iod. După o serie de experiențe dovedește prezența iodului și în alte specii de plante marine (în afară de varec, din cenușa cărui fusese descoperit). Mai mult, dovedește prezența iodului și în unele animale marine — moluște și polipi.

Balard este tânăr, are putere de muncă, are curiozități științifice, își folosește timpul liber în cercetare și nu se mulțumește să analizeze cenuși de plante și animale marine. Trece la analize de apă de mare. Se aprovizionează cu apă pentru analize dintr-un canal de lângă Montpellier ce era în legătură directă cu apele Mării Mediterane. Face evaporări de apă pentru a obține soluții mai concentrate ale sărurilor conținute. Face răcirii de soluții și obține cristalizarea clorurii de sodiu și apoi mai departe vrea să constate prezența iodului.

Știe că clorul, fiind mult mai reactiv decât iodul, îl dezlăcuiește pe acesta din urmă din combinațiile sale. Balard tratează apele marine cu apă de clor, eliberând iodul — pe care-l extrage cu eter —, dar lichidul rămas se colora și el în galben-brun.

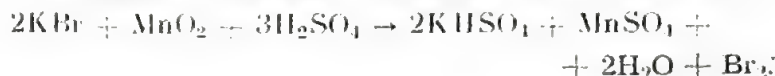
Dar aceste experiențe și rezultate erau în linii mari cunoscute prin experiențele făcute într-o uzină de sare din Germania. Se trimisese lui J. Liebig (1803—1873) c

probă cu acest lichid gălbui, dar acest mare chimist de mai tirziu, care avea atunci numai 21 de ani, nu o examinează cu atenție, menționând că este o combinație dintre clor și iod.

Tinărul Balard nu crede în explicațiile lui Liebig. Mereu este preocupat de întrebarea dacă nu cumva în acel lichid galben cu miros dezagreabil, înepător, se ascunde un nou element?

Era nevoie de studii mai ample care nu puteau fi făcute în laboratorul facultății decât transportând mereu butoaie cu apă din canalul de la marginea orașului, operație costisitoare. Balard are o idee ingenioasă: evaporază apele pentru analize la sursă pînă se realizează o concentrație mare a conținutului lor în săruri. Acestea, tratate cu apă de clor și apoi cu eter care dizolva iodul pus în libertate, permite ca să fie transportat pentru analize de laborator numai lichidul galben (conținând evident și iodul în eter). Astfel, în loc să fie transportate mereu butoaie cu apă, se aduc numai cîteva sticle cu lichidul galben de care Balard lega mari speranțe.

Acest lichid galben este tratat cu eter și cu hidroxid de potasiu. Culoarea dispare și încălzind pînă la evaporare rămîne o substanță albă, care seamănă cu clorura de potasiu. Încălzită cu  $\text{MnO}_2$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se degajă un fum roșu, care, condensat, da un lichid de culoare brun-închis și cu miros respingător. Reacția chimică se prezintă astfel:



Dar, de la a crede, la a dovedi este o mare distanță. În chimie, mai ales, experiența este întotdeauna hotărîtoare față de teorie.

Astfel, Balard caută să dozeze iodul din „clorura de iod” (după spusele lui Liebig). Neputînd găsi prezența iodului și-a dat seama că este vorba de un element nou pe care-l numește „muride” tot o reminiscență a termenului „acid muriatic”, care se folosește în farmacii chiar și astăzi. Balard cunoscînd experiența tristă a lui Courtois cu iodul, nu

a mai dat altora produsul descoperit să-l analizeze, ci și-a făcut singur toate experiențele.

În Franța, în acea perioadă, orice descoperire științifică trebuia verificată de către Academia de Științe. Astfel, Balard trimite acestui înalt for o eprubetă cu noul corp „murid”. Împreună cu descrierea metodei folosite pentru a-l obține.

La Academie se constituie o comisie compusă din Gay-Lussac, Vauquelin și Thénard, care în 14 august 1826 confirmă în totul concluziile tinărului Balard și schimbă, cu acordul descoperitorului, numele de murid în „brom” (de la grecescul „bromos” = miros urît) și care se pretează, de altfel, mai ușor și la denumirea compuşilor săi.

Astfel, bătrînii savanți ai Academiei ascultau cu mare atenție raportul întocmit de comisie și citit de Gay-Lussac, despre noua descoperire făcută de un tînăr de 24 de ani, preparator din provincie și privesc cu multă curiozitate eprubeta cu noul element chimic, singurul metaloid lichid la temperatura orginară (așa precum mercurul era singurul metal lichid).

Descoperirea bromului este și de o mare importanță teoretică căci, așa cum scria Dumas : „Pentru prima dată vedem apărînd pe scena lumii chimice ideea serioasă a existenței de familii printre elemente. O nouă clasificare a corpurilor simple, fondată pe ansamblul caracterelor lor amenința să facă să cadă în uitare clasificarea artificială admisă pînă atunci. Clorul, bromul, iodul oferă tipul unei familii naturale la fel de incontestabilă ca cele pe care le cităm printre cele mai bine caracterizate în lumea ființelor organizate”.

Balard ajunge profesor de chimie la Facultatea de științe din Paris, iar în 1844 membru al Academiei de științe. Este apoi numit membru corespondent al diferitelor societăți științifice, iar Societatea regală din Londra îi acordă o medalie.

Balard, în entuziasmul și recunoștința sa față de profesorul său Anglada, la care era preparator, îi oferă să împartă cu el gloria descoperirii bromului — căci descoperirea o făcuse în laboratoarele sale, dar Anglada, îl refuză politicos și îi lasă lui singur tot meritul descoperirii.



Descoperirea bromului, fiind confirmată de supremul for științific al Franței, atrage atenția marilor chimiști din alte țări și în special a lui Davy, în M. Britanie, G. de la Rive, în Elveția și Liebig în Germania. Acesta din urmă are desigur motive mai profunde să mediteze asupra descoperirii bromului, pe care l-a avut în mâini înaintea lui Balard și l-a scăpat din cauza superficialității cu care l-a studiat. Avea poate o scuză : vârsta de doar 21 de ani. Liebig are, mai târziu, o replică răutăcioasă care nu-l onorează, lansând că „nu Balard a descoperit bromul, ci bromul l-a descoperit pe Balard”. În memoriul menționat, întocmit de Gay-Lussac, Thénard și Vauquelin și citit în ședința Academiei se menționa clar :

„Descoperirea bromului este o achiziție foarte importantă pentru chimie și face ca dl. Balard să intre în mânia cea mai onorabilă în categoria oamenilor de știință”.

Balard arată mai târziu că sugestia de a numi noul element brom în loc de murid i-o făcuse fostul său profesor Anglada. „Dl. Anglada m-a sfătuit să numesc această substanță brom de la grecescul *bromos*“. Gustul amar al apei de mare se datorește în special sărurilor de brom. Acestea au efecte sedative și sînt utilizate în medicină.

Balard devine bogat, dar deși avea două mari laboratoare personale, rămîne un cercetător modest, care ajută pe mulți chimiști.

Bromul are întrebuințări în industria medicamentelor și coloranților, iar sarea sa, bromura de argint, în fotografie.

## FLUORUL

De la descoperirea clorului la cea a iodului trec 38 de ani ; de la a iodului la a bromului 14 ani, dar de la aceasta din urmă la cea a fluorului 67 de ani. Așadar, de la clor la fluor 112 ani. Acest mare interval de timp se poate explica prin faptul că fluorul este cel mai reactiv dintre toate elementele chimice și din acest motiv separarea lui din combinații a creat dificultăți cu totul deosebite.

Compuși ai fluorului se cunoșteau de multă vreme. Basilus Valentinius, în anul 1440, menționase principalul său compus, fluorina, care astăzi știm că este fluorura de calciu ( $\text{CaF}_2$ ). Aceasta se găsește sub formă de cristale cubice, ca și cele de clorură de calciu. Se mai cunoștea apatitul, un alt compus care, după cum se va dovedi mai târziu, conține fluor, dar pe atunci evident nu i se cunoștea compoziția.

În anul 1670, Schwankhard observă că făcînd să acționeze acidul sulfuric asupra fluorurii de calciu apare un gaz care atacă sticla. Peste un secol — în 1768 —, chimistul german A. S. Marggraf repetă și el această experiență care-l duce apoi la descoperirea acidului fluorhidric. Dar cel care avea să studieze proprietățile acestui acid este chimistul suedez C. W. Scheele, care-l prepară tot din fluorină și acid sulfuric, folosind o retortă de cositor. Nu reușește însă să-l obțină în formă pură.



Prepararea acidului fluorhidric, în mod analog cu a acidului clorhidric face să se extindă și asupra acestuia teoria lui A. Lavoisier (dovedită greșită de către H. Davy) — că toți acizii — deci și cel clorhidric și fluorhidric — conțin oxigen. Acidul fluorhidric, potrivit școlii lui Lavoisier este considerat un compus al apei cu un oxid al unui element necunoscut numit „fluorium“.

În anul 1809, Gay-Lussac și J. Thénard reiau studiile asupra acidului fluorhidric, pe care reușiseră să-l obțină și în stare anhidră în 1807 și explică acțiunea sa asupra silicaților și deci proprietatea sa de atacare a sticlei.

Anul următor, în 1810, prietenul francez al lui Davy, fizicianul Ampère îi scrie savantului englez despre acidul fluorhidric. El arată că pe baza analogiei dintre acidul clorhidric și cel fluorhidric se pare că nici acidul fluorhidric nu conține oxigen. Dar Ampère merge mai departe cu analogia dintre iodura de calciu, bromura de calciu și clorura de calciu și conchide că și „fluorina“ trebuie să fie un compus al unui element necunoscut, analog cu clorul, iodul și bromul.

H. Davy, după sugestia lui Ampère, începe să facă experiențe pentru a vedea care este compoziția acidului fluorhidric. Neutralizează acest acid cu amoniac, iar produsul obținut, fluorura de amoniu ( $\text{FNH}_4$ ), îl supune unei încălziri puternice și constată neexistența apei. Conchide că acidul fluorhidric nu conține oxigen, fiind într-adevăr analog cu acidul clorhidric și deci trebuie să fie format din hidrogen și un element nou, necunoscut, pe care-l numește „fluorine“ (deci „fluor“) prin analogie cu englezescul „chlorine“ (clor), deși înainte cu un an Gay-Lussac îl numise „fluorium“.

Dar acest element necunoscut prezent în atâtea combinații trebuia izolat. Davy, care descoperise potasiul, sodiul și metalele alcalino-pămîntoase (calciu, stronțiu, bariu), nu voia să piardă ocazia de a descoperi un nou element și mai ales unul asemănător cu clorul, bromul și iodul. Davy care era angajat în discuțiile legate de ceilalți halogeni, dar nu de pe poziția de „descoperitor“, ci numai de pe cea de

a demonstra natura elementară a acestora — se ocupă cu toată pasiunea de izolarea acestui element necunoscut. Mare specialist în minuirea metodei electrolitice cu care descoperise metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, chimistul englez încearcă, în 1813, separarea, prin aceeași metodă, a fluorului din acidul fluorhidric în soluție apoasă. Nu reușește. Dar oare nu Davy scrisese celebra frază : „cele mai importante descoperiri mi le-au sugerat propriile mele insuccese ?”

Davy nu părăsește cercetările. Vanitatea lui de mare descoperitor îl obligă să continue. Este nevoit să abandoneze metodă lui preferată — cea electrolitică — și trece la metode chimice, încercînd întii acțiunea clorului asupra fluorurii de argint, căci se știa că clorul scoate din combinațiile lor iodul și bromul. De ce nu ar scoate și fluorul ? Dar fluorul refuza cu încăpăținare să se separe din combinație sa cu argintul, sub acțiunea clorului, așa cum refuza să se separe și prin încălzirea puternică a fluorurii de argint.

Situația materială deosebită a lui Davy îi permite să facă o serie de experiențe costisitoare, folosind acțiunea clorului asupra fluorurilor metalice în vase de sulf, de carbon, de fluorină, apoi în altele de aur și platină (sticla fiind atacată de acidul fluorhidric). Din nou eșec. Davy trage însă o importantă concluzie, care avea să fie confirmată mai târziu, că fluorul trebuie să aibă o reactivitate mai mare decît a clorului și a celorlalți agenți cunoscuți.

Acidul fluorhidric, cu care Davy lucra atît de mult, degajă însă vapori extrem de toxici. Aceștia avură o acțiune extrem de dăunătoare asupra plămînilor lui Davy și sănătatea sa se deteriora. Reamintim că Davy făcuse numeroase experiențe pe propriul său corp și cu protoxidul de azot, gazul ilariant, care, de asemenea, a avut efecte nocive asupra sănătății sale. Davy este astfel mereu nevoit să-și vadă de sănătate, mergînd spre țări calde și în special spre Italia. Insuccesele lui Davy pentru izolarea fluorului, atît prin metoda electrolitică, cît și prin cele chimice, descurajează pentru multă vreme pe alți cercetă-

tori de a se mai ocupa de separarea acestui element din combinațiile sale.

După aproape un sfert de secol apar totuși alți cercetători dornici de celebritate. Se încearcă din nou izolarea acestui element rebel. Nu se putea înțelege prea bine de ce clorul, acest excelent agent, de o reactivitate deosebită, care scoate cu ușurință iodul și bromul din combinațiile lor, nu ar putea scoate și fluorul. De aceea se încearcă din nou această metodă.

În 1836, frații Georg T. Knox și Thomas Knox, ambii membri ai Academiei irlandeze de știință fac să reacționeze clorul în vase de fluorină asupra fluorurii de mercur, dar eșuează și ei după ce ambii suferă puternice intoxicații cu acid fluorhidric. Astfel, după ce acest acid atacase plămînii lui Gay-Lussac și apoi ai lui Davy, acum produce moartea lui T. Knox, iar fratele său, Georg Knox, pleacă pentru trei ani în Italia pentru refacerea sănătății.

Peste 12 ani, în 1848, la Bruxelles, Louvet repetă experiențele fraților Knox. Toxicitatea vaporilor de acid fluorhidric acționează mortal și asupra lui Louvet, care cade astfel și el jertfă în eforturile pentru descoperirea fluorului.

Dar oricâte jertfe ar cădea, știința își găsește mereu alți slujitori care să asigure progresul.

În anul 1856, E. Fremy se ocupă și el de izolarea acestui element dificil. Pornește de la o serie de fluoruri (de potasiu, argint, plumb, antimoniu etc.) și folosește atît acțiunea energetică a clorului, cît și a curentului electric, dar nu reușește în nici un fel să desfacă din nici o combinație fluorul și să-l izoleze.

Încearcă altă cale, încălzind fluorina în prezența oxigenului. Din nou nici un rezultat. H. B. Dixon se entuziasmează și el de problema izolării fluorului și încălzește pentafluorura de uraniu cu oxigen, dar fluorul refuză să se separe și din această combinație considerată labilă.

În anul 1869, chimistul englez G. Gore (1824—1907) apreciază că numeroasele eșecuri în problema izolării fluorului, chiar și cele ale lui Davy se datorau faptului că se folosea întotdeauna soluție apoasă de acid fluorhidric. El

folosește acest acid sub formă anhidră (purificat de Fremy în 1856). Are toate speranțele că rezultatele vor fi bune. Dar, de la început se lovește de o mare dificultate : acidul fluorhidric anhidru nu conduce curentul electric. Poate să fie de vină electrozii de platină ? Îi schimbă cu electrozi de cărbune, dar de îndată ce face contactul, se produce o explozie care sparge aparatul de electroliză. Gore, perseverent, repetă experiențele, dar fiecare din ele se sfîrșește cu o explozie care-i distruge aparatura. Care era cauza exploziilor ? Fluorul ce se degaja sub acțiunea curentului electric se combina imediat cu hidrogenul absorbit de către electrodul de cărbune. Combinarea fluorului cu hidrogenul, din cauza puternicei lor afinități, se făcea cu atîtă violență încît producea explozia. Gore este nevoit și el să renunțe la încercările sale de a descoperi fluorul.

Dar dacă afinitatea fluorului pentru hidrogen este atît de mare, mai mare decît în orice altă reacție chimică, cînd și cum se va putea scoate fluorul, ca element, dintr-una din combinațiile sale ?

În 1831, B. Brauner încălzește tetrafluorura de plumb și apoi tetrafluorura de ceriu, dar tot fără rezultate.

Dar după atîtea eșecuri în lanț, apare un chimist care avea să ducă spre succes această spînoasă problemă a chimiei anorganice. Este chimistul francez H. Moissan (1852 -1907), care vrea să reușească în încercarea de izolare a fluorului în care săvanții Davy, Gay-Lussac și Thénard au eșuat. Knox și Louvet și-au sacrificat viața, iar mulți alții au fost învinși.

Moissan caută să folosească toate învățămîntele din eșecurile cercetătorilor precedenți, pe care le studiază, le grupează așa cum arăta într-o conferință ținută în 1890 despre izolarea fluorului. „De la începutul studiilor mele am prevăzut că fluorul descompune apa cînd îl vom putea izola ; în consecință, toate tentativele care au fost făcute pe cale umedă, de la primele lucrări ale lui Davy au fost fără nici o șansă de succes“.

Constatînd eșecurile predecesorilor săi la separarea fluorului din acid fluorhidric și fluoruri metalice, Moissan își îndreaptă obiectul experiențelor sale spre compuşii



fluorului cu metaloizi în speranța că aceștia sînt mai puțin stabili.

Se ocupă astfel de tetrafluorura de siliciu ( $\text{SiF}_4$ ), dar constată cu surprindere că ea este extrem de stabilă; fluorurile de fosfor (tri- și pentafluorura) „nu voiau” nici ele să elibereze fluorul pe care-l conțineau. Trece la fluorura de arsen ( $\text{AsF}_3$ ) și din nou eșec.

Moissan revine la acidul fluorhidric pe care încearcă să-l descompună pe cale electrolitică, după vechea metodă a lui Davy, dar folosind toate progresele făcute în această direcție de mai bine de o jumătate de secol. Soluția apoasă de acid fluorhidric, sub acțiunea curentului electric degajă la anod nu fluorul căutat, ci oxigen ozonizat. Folosește apoi acid fluorhidric anhidru, păstrat sub formă lichidă în timpul electrolizei, cu ajutorul unui amestec răcitor. Dar acidul fluorhidric anhidru refuză să conducă curentul electric, la orice tensiune și intensitate. Trec astfel trei ani de experiențe meticuloase și periculoase și nu se întrevide nici un rezultat. Se va da bătut și Moissan? Chimistul francez este preocupat de o nouă idee. Acidul fluorhidric anhidru trebuie făcut bun conducător de electricitate. Urmează noi raționamente și multe alte experiențe. El crede că soluția ar fi dizolvarea în acidul fluorhidric a fluorohidruului de potasiu ( $\text{KHF}_2$ ). Așa și face. Își construiește un vas de platină în formă de U, cu electrozi tot din platină (ne dăm seama că experiența nu era ieftină), introduce în el acidul fluorhidric făcut, cum s-a arătat, bun conducător de electricitate. Montează dopuri etanșe îmbibate cu parafină și scufundă întreg acest vas fixat pe o baie de clorură de metil pentru a menține temperatura de  $-23^\circ\text{C}$ .

Totul este bine pus la punct. Va reuși? Face contactul cu un curent electric de la o baterie de 50 de elemente Bunsen și constată cu explicabilă emoție că la anod se degajă un gaz slab-gălbui, circa 5 l pe oră. Era mult căutatul fluor —, era anul 1886, 26 iunie.

Astfel, după trei ani de muncă, Moissan reușește să izoleze acest element care, deși era căutat de atîția chimiști mai bine de o jumătate de secol, reușise să stea ascuns. Oare proprietățile noului element erau la valoarea



enormelor cheltuieli și a sacrificiilor făcute pentru izolarea lui ?

Evident că toți chimiștii epocii și în primul rînd descoperitorul erau foarte curioși să cunoască proprietățile acestui element, încă enigmatic.

Moissan nu se mulțumește numai cu descoperirea noului element ; el voia să meargă pînă la capăt și să-i cunoască, cel dintîi, cît mai amănunțit toate proprietățile. Așa și face pentru a arăta că :

— fosforul, sulful, siliciul ard în fluor, dînd fluorurile respective ;

— pilitura de fier, puțin încălzită, arde și ea cu scînteii în fluor ;

— cu mercurul se combină la rece ;

— cu hidrogenul se combină cu explozie, chiar la întuneric ;

— descompune cu ușurință apa la rece, dînd acid fluorhidric și ozon amestecat cu oxigen ;

— clorura de potasiu, sub acțiunea fluorului dă fluorura de potasiu și pune în libertate clorul. Se lămurea astfel, de ce toate încercările făcute de a separa fluorul din fluoruri cu ajutorul clorului eșuaseră, fluorul fiind mult mai reactiv decît clorul. Așa precum clorul elibera iodul și bromul din combinațiile acestora — tot așa fluorul elibera clorul din cloruri ;

— alcoolul, eterul, benzenul se aprind în contact cu fluorul ;

— fluorul uscat atacă sticla dînd tetrafluorura de siliciu ( $\text{SiF}_4$ ) ;

— se combină practic cu toate elementele, excepție făcînd doar oxigenul, azotul, clorul, platina, iridiul și în mai mică măsură aurul.

Izolarea fluorului punea la dispoziția chimiștilor un agent de o reactivitate cu totul remarcabilă, al patrulea „halogen” și cel mai energetic din această familie extrem de reactivă.

La 11 ani după izolarea fluorului, în 1896, Moissan cu J. Dewar (1842--1923) reușesc să obțină fluor lichid, galben transparent, care fierbe la  $-177^\circ \text{C}$  și să-l solidifice la  $-233^\circ \text{C}$ .

După izolarea fluorului, chimistul N. Roscoe (1833—1915), elevul lui Bunsen, scria cu drept cuvînt : „una din cele mai dificile probleme ale chimiei minerale a fost rezolvată“.

#### BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ

DEHERAIN P.P. *Discours prononcé à l'inauguration de la statue Gay-Lussac à Limoge, en 1890.*

MOISSAN H. *L'isolement du fluor* (Conferință ținută la Societatea chimică din Paris — 1887).

BIOT, J. *L'iode* (Mélanges scientifiques et littéraires, t. III).

DUMAS J.B. *Le brom* (Discours et éloges académique, t. II).

\* \* \* Carl Wilhelm Scheele et la découverte du chlore. În : „En-deavour“, vol. XXXIII, nr. 118, mai 1974, p. 54.

## VIII. PRIMELE ELEMENTE DESCOPERITE PE CALE SPECTRALĂ

La mijlocul secolului trecut, în oraşul german Heidelberg, cunoscut pentru viaţa veselă a studenţilor, funcţiona ca profesor de chimie la universitatea locală R. W. Bunsen (1811—1899), iar ca profesor de fizică, G. R. Kirchhoff (1824—1887).

Chimistul Bunsen se remarcase deja printr-o serie de descoperiri importante. În 1840 (deci la 29 de ani), izolase caciolul, în 1845 realizase cianamida, în 1851 obţine magneziu metalic prin electroliza clorurii de magneziu, iar în 1855 izolase seleniul pur, ce fusese descoperit sub formă brută în 1817 de Berzelius.

În anul 1859, Bunsen şi Kirchhoff inventează analiza spectrală ce avea să aducă mari succese fizicii şi chimiei. Cu ajutorul spectroscopului, Bunsen şi Kirchhoff descoperă în anul 1860 cesiul, iar în 1861 rubidiul (ambele din grupa sodiului şi potasiului). Tot prin această metodă, Crookes descoperă în 1863 taliul, iar Reich şi Richter indiul. Era normal ca aceste descoperiri şi mai ales acest nou instrument de cercetare, spectroscopul, să devină obiect de curiozitate deosebită pentru mulţi oameni de ştiinţă.

Dar pînă ce s-a ajuns la acest aparat este bine să fie subliniate cîteva etape preliminară.

Încă cu trei secole înainte de invenţia spectroscopului, chimistul elveţian L. Thurneysser (1531—1596) constată că unele substanţe încălzite în flacără o colorează. Astfel de experienţe face apoi Thomas Melvill, iar în 1758, A. S. Marggraf arată că culoarea galbenă se datorează sărurilor de sodiu, în vreme ce culoarea roşietică arată prezenţa sărurilor de potasiu.

În anul 1814, un tânăr fizician german în vîrstă de 27 ani, Joseph Fraunhofer (1787—1825), care lucra în indus-



tria sticlei, face prisme cu care descompune spectrul solar. Zece ani mai târziu, astronomul englez John Herschel (1792—1871) arată că se pot identifica și cantități foarte mici de alcalii cu ajutorul flăcării.

După alți zece ani (1834), francezul W. H. Talbot (1800—1877), căruia i se datorează în bună parte realizarea fotografiei, arată că, cu ajutorul flăcării, se poate distinge litiul de stronțiu.

În 1854, fizicianul american David Alter (1807—1881), după ce studiază spectrele diferitelor metale și gaze arată că fiecare element are un spectru caracteristic și, mai mult, prezice că se vor putea detecta și elemente din Soare, stele și chiar din luminile meteoriților arzând.

G. R. Kirchhoff, bun cunoscător al lucrărilor lui I. Newton și J. Fraunhofer asupra luminii și mult mai speculativ decât Bunsen în interpretarea diferitelor observații, arată că în loc de a primi lumina prin sticle colorate, pentru a distinge culorile cit mai eficient, este bine să se facă

prisme pentru a separa razele de lumină în componenții săi. Este, de fapt, principiul pe care-l pune la baza analizei spectrale.

Iată ce scria Bunsen în 15. XI 1859 prietenului său H. Roscoe cu care făcuse înainte cercetări fotochimice :

„În prezent, Kirchhoff și cu mine ne-am angajat într-o muncă comună care nu ne permite nici măcar să dormim. Kirchhoff a făcut o descoperire extraordinară și neașteptată, găsind cauza liniilor întunecate din spectrul solar, mărindu-le în mod artificial în acest spectru și apoi producându-le în spectre care în mod obișnuit nu au linii exact în locul corespunzător liniilor Fraunhofer. În acest mod a devenit posibilă determinarea compoziției Soarelui și stelelor fixe cu aceeași precizie cu care noi analizăm acidul sulfuric sau clorul cu reactivii noștri chimici. Substanțele de pe pământ pot fi, de asemenea, determinate prin această metodă. Astfel, de exemplu, eu am reușit să determin litium în 20 g apă de mare”.

Această nouă cale de cercetare a materiei avea să ducă la descoperiri din cele mai spectaculoase. În 1868, J. N. Lockyer și P. J. E. Jansen aveau să identifice heliul în Soare, înainte de a fi descoperit pe Pământ, iar în 1880, H. Draper face prima fotografie a spectrelor unei stele.

La începutul secolului nostru, prin lucrările lui Max von Laue (1912), W. Bragg (1913), Moseley (1913/1914) și G. Urbain se pune la punct spectroscopia de radiații X. ceea ce conduce la o seamă de noi succese. Cu ajutorul spectrelor de raze X s-a putut detecta existența hafniului și reniumului.

## CESIUL

Încotro își vor folosi prima dată Bunsen și Kirchhoff noua invenție, mai bine zis noul aparat, spectroscopul ? Spre apele minerale de la Dürkheim.

Ei evaporă la început multe tone de ape minerale de la izvoarele acestei localități. Elimină apoi pe cale chimică „pământurile alcaline“, iar litiul prin precipitări cu carbonat de amoniu. Analizează apoi la spectroscop filtratul și



observă, pe lângă liniile caracteristice litiului, sodiului și potasiului, alte două splendide linii albastre în imediata apropiere a liniilor caracteristice stronțului. Aceste linii albastre nu corespundeau cu nici un element cunoscut. Fiind siguri de precizia metodei lor, ei conchid că cele două linii albastre sînt dovada clară a existenței unui nou element, pe care-l numesc „cesium“ (de la latinescul *caesius*, care însemna bolta albastră a cerului).

Date interesante despre felul cum s-au desfășurat cercetările în legătură cu descoperirea primului element chimic pe cale spectrală reies din scrisoarea pe care Bunsen o scrisese cu această ocazie lui Roscoe și din care s-a citat pasajul de mai sus.

La 10 mai 1860, Bunsen prezintă descoperirea noului element — cesiul — Academiei de științe din Berlin, iar la 6 noiembrie, în același an, îi scrie din nou amicului său Roscoe o altă scrisoare :

„Sînt deosebit de încîntat de noul meu metal. Am 50 g de cloroplatinat destul de pur, pe care-l pot face ușor pur absolut. Aceste 50 g au fost obținute din 600 chintale de apă minerală, de unde am mai separat ca produs secundar și 2  $\frac{1}{2}$  livre (aproximativ 1 kg) de clorură de litiu. Noul metal l-am numit cesiu datorită splendidelor sale linii spectrale albastre. Sper că duminică viitoare voi găsi timp pentru a încerca primele determinări de greutate atomică”.

Așadar, cesiul se găsea în mod sigur în sărurile apelor minerale de la Dürkheim. El trebuia să devină vizibil și palpabil pentru a i se studia proprietățile. Bunsen și Kirchhoff nu pot realiza acest lucru cu toate eforturile pe care le fac. Abia peste două decenii, în 1882, Carl Setterberger reușește să izoleze cesiul metalic prin electroliza cianurii de cesiu în prezență de cianură de bariu. Această separare se face tot în laboratorul lui Bunsen, cînd acesta avea 71 de ani.

În 1899 (chiar anul morții lui Bunsen). H. Erdmann și A. E. Manké obțin cesiul, de asemenea, prin electroliza topiturii de ClCs, iar ceva mai tîrziu din carbonat de cesiu cu magneziu. Purificarea cesiului se făcea într-un tub de

fier încălzit, prin care trecea un curent de hidrogen. În 1905, Hackspill folosește acțiunea calciului metalic asupra clorurii de cesiu și apoi a fierului, atât asupra clorurii de cesiu, cât și asupra sulfatului de cesiu. Smith și Bennett reușesc să facă electroliza clorurii de cesiu într-un aparat cu electrozi de mercur.

## RUBIDIUL

Încurajați de succesul descoperirii cesiului, Bunsen și Kirchhoff își continuă cercetările în domeniul analizei spectrale.

Se ocupă de mineralul lepidolit, un fluorosilicat de aluminiu, litiu și potasiu, din care, în 1817, Arfvedson descoperise litiul. Acest mineral avea culori foarte diferite, variind de la alb la verde, roșu și cenușiu. Era un fel de „cameleon mineral” și deci putea să mai conțină și alte elemente noi.

Klaproth analizase și el lepidolitul și arătase că el conține silice, alumina, potasă, oxizi de mangan și de fier și înregistrase 2,5% pierderi. Acestea aveau să fie, în primă etapă, litiul și fluorul.

Bunsen și Kirchhoff extrag alcalii din lepidolit, iar precipitatul rezultat, după spălare repetată pentru a elimina toate urmele de alcali, îl tratează cu acid hidrocloroplatinic și apă fierbinte. Obțin un reziduu pe care după uscare îl analizează la spectroscop și constată lângă liniile spectrale ale potasiului două linii noi de culoare roșu închis. Ei deduc prezența unui element nou pe care-l numesc rubidiu de la latinescul „rubidos” — roșu închis.

La 23 februarie 1861, Bunsen și Kirchhoff comunică Academiei de științe descoperirea noului element.

După douăzeci de ani, C. Setterberg, asistentul lui Bunsen reușește, prin electroliza cianurii de rubidiu, în prezența cianurii de bariu, să izoleze rubidiul metalic.

Bunsen a fost un om de o modestie excepțională. Cu toate marile sale descoperiri, la cursuri când vorbea studenților, nu se menționa niciodată pe el, ci folosea formulele „s-au descoperit” și „s-au găsit”.

## TALIUL

Era normal ca metoda descoperită de Bunsen și Kirchhoff să producă senzație în lumea științifică a epocii. Primul care se ocupă de metoda analizei spectrale, după descoperitorii ei, este chimistul și fizicianul englez W. Crookes (1832—1919), cel care avea să realizeze mai târziu tuburile de descărcări electrice care-i poartă numele. În anul 1861, Crookes își construiește și el un spectroscop și analizează praful ce rămâne din nămolurile de la fabricarea acidului sulfuric prin metoda camerelor de plumb. Constată că spectrul prezintă o linie verde și își dă seama că este vorba de un nou element chimic pe care-l și numește taliiu, după grecescul „thallos” care însemnează ramură verde. Își publică descoperirea la 30 martie 1861, în revista „Chemical News” pe care el însuși o edita.

Un an mai târziu, chimistul francez C. D. Lamy (1820—1878) găsește și el linia verde a taliului într-un eșantion de seleniu, care provenea de la nămolurile rezultate la camerele de plumb din industria acidului sulfuric. În 23 iunie 1862, el prezintă Academiei de științe din Paris un mic lingou de 14 g de taliiu metalic. Arată că acest nou metal se găsește și în piritele folosite ca materie primă la fabricarea acidului sulfuric. Lamy susține că W. Crookes nu izolase taliul metalic, așa cum susținea, ci era vorba de sulfura acestui metal. Chiar dacă a obținut și mici cantități de taliiu sub formă de metal (la 1. V. 1862), din cauza volatilității sale nu l-a putut obține sub formă de lingou.

Controversa trebuia lămurită. Se constituie un comitet francez, compus din H. St. Claire Deville, T. J. Pelouse și J. B. Dumas care, după examinare de documente, conchide că Lamy trebuie considerat alături de Crookes ca descoperitor al taliului.

Lamy studiind mai departe acest metal a arătat că este mono- și trivalent, și că sărurile talice sînt asemănătoare cu cele ale aluminiului. Studii făcute mai târziu de alți chimiști aveau să constate prezența taliului în minereurile de zinc și în altele de cupru. Încă din 1862, R. C. Bottger din Frankfurt pe Main arată că în unele izvoare de ape minerale, ca cele de la Neuheim se găsește și taliiu sub

formă de clorură monovalentă și deci asemănătoare cu cele de sodiu și potasiu. Prezența taliului a fost constatată și în regnul vegetal, în special în tutun și sfecla de zahăr.

## INDIUL

În anul 1863, chimistul și fizicianul german F. Reich (1799—1882), profesor de fizică la Școala de Mine din Freiberg, împreună cu asistentul său H. Th. Richter (1824—1898) se ocupă și ei de analize spectrale și nu fără succes. Chiar în 1863, analizând niște minerale de zinc provenite chiar din orașul în care funcționau, descoperă o linie strălucitoare albastru-indigo. Își dau seama că este linia caracteristică unui element nou, pe care îl numesc indiu.

Ei nu se mulțumesc cu această descoperire, ci caută să izoleze elementul din mineralul în care spectroscopul îi dovedea prezența. Într-adevăr, reușesc să obțină în cantități mici clorura și oxidul hidratat de indiu. Încălzind un amestec de oxid de indiu cu carbonat de sodiu și cărbune obțin metalul impur, dar care era totuși destul de alb. Era ductil, mai ușor fuzibil decât cositorul și lăsa urmă pe hîrtie, ca plumbul. Tot Reich și Richter (mai târziu) trec peste oxid de indiu un curent de hidrogen sau gaz de iluminat pentru a-l purifica.

În aprilie 1867, ei prezintă Academiei de științe din Paris un eșantion de indiu (Reich fusese elev al lui Gay-Lussac în timpul studiilor sale la Paris) și apoi tot ei recomandă chimistului Cl. Winkler să-i studieze proprietățile.

## HAFNIUL

În anul 1922, în tabelul lui Mendeleev mai erau cinci locuri goale : elementele cu numerele atomice 43, 72, 75, 85 și 87.

Fizicianul danez Niels Bohr prezise un element cu numărul atomic 72, foarte asemănător cu zirconiul, deci dintre elementele rare. Într-adevăr, cu un an mai târziu (1923), chimistul francez G. Urbain (1872—1938), împreună

cu Dauvalier, analizînd cu spectroscopul un mineral din pămînturile rare identifică un element nou, cel cu numărul atomic 72.

În același timp, la sugestia lui N. Bohr, doi chimiști danezi Dirk Coster și J. G. Hevesy, ultimul de origine ungară, analizînd nisipurile de pe plaja Taranaki Bay din Noua-Zeelandă, despre care se știa că conțin titan și zirconiu, reușesc să izoleze elementul 72, pe care-l numesc hafniu, după „Hafnia”, numele latinesc al capitalei daneze Copenhaga. În 1924, ei prezintă Academiei daneze proba rezultatelor, împreună cu memoriul științific. Izolarea hafniului a fost făcută prin reducerea hexafluorurii de hafniu cu potasiu metalic.

Au urmat discuții asupra priorității descoperirii. Cine sînt descoperitorii hafniului? Francezii Urbain și Dauvalier, care l-au descoperit spectral, sau danezii Coster și Hevesy, care l-au izolat și au prezentat o probă materială a existenței sale?

Dar disputa dintre oamenii de laborator nu era cel mai interesant lucru. În acest timp, zirconiu intra în utilizări industriale datorită proprietăților sale de inalterabilitate și rezistență la temperaturi ridicate. Peste cîțiva ani începe să funcționeze pila atomică și se constată că zirconiu are proprietatea foarte importantă de a rezista la neutronii lînji. Zirconiu avea însă această proprietate numai atunci cînd era foarte pur. În stare impură este întotdeauna însoțit de hafniu, care are proprietatea contrară, aceea de a absorbi neutronii.

Așadar, pentru a fi util în pilele atomice, zirconiu trebuia purificat cît mai bine și pentru aceasta trebuia îndepărtat complet hafniu. Separarea lor era foarte grea. Se încearcă toate metodele cunoscute între care precipitarea și cristalizarea fracționată, metoda schimbătorilor de ioni, absorbția selectivă a hafniului pe silica-gel etc. Hafniu, la rîndul său, metal foarte rar, este solicitat de alte utilizări, încît îndepărtarea sa din zirconiu prezenta înțeles și în acest sens. Metoda care a dat cele mai bune rezultate consta în transformarea zirconiu și hafniului în tetraclozurile respective. Tetraclozura de hafniu sub acțiunea vaporilor de iod la 600°C se disociază și hafniu



se depune pe un filament (de wolfram) la 2 000°C. După mai multe operațiuni de acest fel se obține hafniul pur, strălucitor.

Izolarea hafniului de zirconiu s-a dovedit a fi atât de grea și din cauză că ambele metale au aceeași structură cristalină. Proprietățile lor chimice sînt și ele extrem de asemănătoare și, în plus, ambele se găsesc în aceleași minerale.

Astăzi, separarea hafniului de zirconiu se face puțin diferit. Întîi se transformă compuşii de hafniu și zirconiu în oxizi, care sînt transformați apoi în clorurile respective. Tetraclorura de hafniu ( $\text{HfCl}_4$ ) este tratată cu magneziu metalic și se obține clorura de magneziu, iar excesul se distilează în vid.

Punctul de topire ridicat, 2 210°C, permite folosirea hafniului în lămpile cu incandescență și la confecționarea diferitelor rezistențe.

Așadar, hafniul, dintr-un subprodus al fabricării zirconului, devine important.

## RENIUL

Mendeleev prevăzuse însă din anul 1869 existența a două elemente chimice omoloage manganului, „ekamangan” și „dwimangan” cărora, mai tîrziu, le și atribuie numerele atomice 43 și 75.

În anul 1925, chimistul german Walter Noddak (1893—1960), analizînd, împreună cu Ida Tache (ce avea să-i devină apoi soție) prin spectroscopia de raze X mineralul gadolinit, descoperă elementul 75 pe care-l numesc „reniu”. Ei au fost ajutați în această descoperire și de O’Berg de la Uzinele Siemens. Izolarea acestui element avea să se dovedească extrem de dificilă. Pe lingă faptul că reniul se găsește extrem de rar în natură se mai adaugă și punctul ridicat de topire 3 180°C.

Cuplul Noddak-Tache nu se mulțumește cu detectarea spectrală a noului element și vor neapărat să-l izoleze pentru a-i putea studia proprietățile. Ei lucrau cu mineralul niobit și, în 1927, reușesc să obțină 2 mg de reniu,

iar în 1928 circa 125 mg. Chiar în 1929, reniul obținut în lume reprezenta abia un gram.

Separarea se putea face prin reducerea perreniaților alcalini (analogi permanganatilor) sau a oxidului ( $\text{ReO}_3$ ) cu hidrogen. Apoi s-a realizat și reducerea în industrie a iodurilor de reniu. Lucrând cu molibdenit s-au putut separa și foarte mici cantități de reniu. Din 660 kg molibdenit rezultă 1 g de reniu.

În anul 1925, F. H. Loring și J. G. E. Duce în Marea Britanie și V. Dolejšek și J. Neyrovsky în Cehoslovacia lucrează și ei, independent, la separarea reniului. Ei cred în prezidiunea lui Mendeleev, că reniul este foarte aproape, ca proprietăți, de mangan și-și orientează cercetările spre sărurile acestuia din urmă. Într-adevăr, prin purificarea sărurilor de mangan ajung să izoleze și mici cantități de reniu. S-a dovedit și de astădată cit de genial apreciaze Mendeleev legătura dintre mangan și reniu. Cercetătorii englezi detectează prezența reniului prin spectrele de raze X, iar cei cehoslovaci arată clar că sărurile comerciale (impure) de mangan conțin la un milion de părți de mangan o parte de reniu.

Dintre proprietățile reniului se poate menționa slaba reactivitate chimică (la cald se combină cu halogeni, sulf etc.).

Utilizările reniului — metal foarte scump — sînt limitate la telefonie, penițe de stilouri și mai ales la confecționarea de termoelemente ca, de pildă, cuplul rodiiu/reniu, cu ajutorul căruia se pot măsura temperaturi pînă la  $1900^\circ\text{C}$ .

Alte elemente descoperite pe cale spectrală, cum sînt galiul, heliul, yterbiul, holmiul, tuliul, samariul, neodimul, prascodimul și lutețiul sînt prezentate la alte capitole, considerînd că ele se leagă mai bine de alte grupe.

## IX. METALELE PĂMÎNTURILOR RARE

Sub acest nume se înțeleg cele 15 metale care se găsesc în sistemul periodic al elementelor începînd cu lantanul pînă la lutetiu inclusiv, adică cele cu numerele atomice 57—71. Cum aceste elemente, după discuții lungi, sînt plasate în tabelul lui Mendeleev, toate într-o singură căsuță, cea a lantanului, și totodată ele dovedesc o asemănare extraordinară între ele, se mai numesc *lantanide* sau *lantanoide*. De altfel, vechea denumire de pămînturi rare provine din perioada cînd nici nu erau clarificate noțiunile de element, varuri (oxizi), pămînturi (tot oxizi) etc.

Tot în grupa a III-a a tabelului lui Mendeleev, deasupra lantanului, se mai găsesc încă două metale, ytriul și scan-diul, care prezintă asemănări atît de izbitoare cu lantanul, încît unii cercetători consideră că și acestea, și mai ales ytriul, pot fi înglobate în familia pămînturilor rare. Este o grupă și mai omogenă decît a halogenilor sau a metalelor alcaline și se aseamănă cu cea a gazelor rare. Lantanidele nu sînt numai de o asemănare excepțională între ele și între combinațiile lor, dar chiar și mineralele din care se extrag sînt aceleași.

Din grupa propriu-zisă de lantanide fac parte următoarele 15 metale :

57. Lantan	La	62. Samariu	Sm	67. Holmiu	Ho
58. Ceriu	Ce	63. Europiu	Eu	68. Erbiu	Er
59. Praseodim	Pr	64. Gadolinu	Gd	69. Tuliu	Tu
60. Neodim	Nd	65. Terbiu	Tb	70. Yterbiu	Yb
61. Prometiu	Pm	66. Disprosiu	Dy	71. Lutetiu	Lu

Din cauza marii lor asemănări, izolarea acestor elemente în stare pură era și este una din cele mai dificile

probleme ale chimiei anorganice și a fost nevoie să se găsească procedee noi de separare chiar și pentru a se putea izola oxizii acestor metale, care și ei se aseamănă între ei ea și metalele, ca frații gemeni.

Astfel, nu este de mirare că timp de 150 de ani, nenumărați chimiști, dintre cei mai abili, și-au închinat munca întregii lor vieți, pentru lămurirea completă a acestui capitol incalzit al chimiei anorganice, ajungându-se la rezultate importante. Problema lantanidelor este însă și astăzi deschisă în chimie. Dintre chimiștii care au avut aporturi deosebite la descoperirea acestor elemente, locuri de frunte ocupă Mosander, Boisbaudran, Cleve, Marignac, Welsbach și Urbain.

În anul 1787, locotenentul suedez Carl Axel Arrhenius (1757—1824) descoperă lângă localitatea Ytterby o rocă neagră, foarte grea, care la început a fost numită ytterbit. Locotenentul Arrhenius își părăsește cariera militară și se face mineralog și chimist.

Cîteva ani mai târziu (1794) chimistul finlandez J. Gadolin (1760—1852) se ocupă de acest mineral și obține din el un „pămînt” care mai târziu s-a dovedit a fi o importantă sursă pentru descoperirea de noi elemente. Din această cauză, mineralul ytterbit se va numi, la propunerea lui A. G. Ekeberg (cel care a descoperit tantalul), în cinstea profesorului J. Gadolin, „gadolinit”.

După alți trei ani (în 1797), A. G. Ekerberg (1767—1813) izolează din gadolinit un „pămînt” nou, necunoscut, pe care-l credea un element și-l numește „ytriu”. În realitate, s-a constatat că este un amestec de oxizi metalici.

Profesorul M. Klaproth se ocupă intens cu analiza de minereuri. Astfel, în 1803, dintr-un mineral suedez descoperă un nou „pămînt” pe care, din cauza culorii sale îl numește „ocroit”, de la grecescul „ochros” care înseamnă galben-brun. În același an, fără a cunoaște lucrările lui Klaproth, chimistul suedez J. J. Berzelius ajutat de asistentul său W. Hisinger (1776—1852) fac și ei aceeași descoperire și numesc noul „pămînt” ceriu <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ceriul este prezentat pe larg la capitolul VI.

Berzelius continua lucrările cu ceriu, iar în 1814 era convins că este vorba de un element chimic. Dar un alt asistent al profesorului suedez, cu numele C. G. Mosander (1797—1858) arată că pământul denumit ceriu este un oxid. În 1826, din acest pământ reușește să izoleze o formă elementară, sub numele ceriu, pământul lui Berzelius și Klaproth rămânând cu numele „ceria“ (pământ ceritic).

Astfel, pe lângă pământurile gadolinice apare și grupa de pământuri ceritice ca sursă de plecare pentru studiul pământurilor rare. Mai târziu se adaugă și monazita, mult mai răspândită care astăzi se folosește aproape exclusiv la obținerea elementelor acestei grupe. Ceriul și compuşii săi aveau să cunoască în scurtă vreme importante aplicații practice. Un aliaj de ceriu se întrebuintează la fabricarea brichetelor, iar un oxid de ceriu ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) la fabricarea sitorlor Auer, pentru becurile de gaz de iluminat, fapte ce măresc interesul pentru această grupă considerată până atunci numai de interes teoretic.

Mosander devine un cercetător extrem de pasionat și de perseverent în căutarea elementelor pământurilor rare. După numeroase experiențe, în 1839, reușește să izoleze din pământurile ceritice un nou element, lantanul (de la grecescul *lanthana* = a se ascunde) alb-strălucitor, dar care se oxidează cu ușurință în aer uscat, dând un oxid albastru  $\text{La}_2\text{O}_3$ , în timp ce în prezența aerului umed trece în hidroxid  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

Nu trec decât doi ani și Mosander (în 1841) izolează tot din pământurile ceritice un nou metal pe care-l numește „didimiu“, dar care mai târziu s-a constatat că nu este un element, ci un amestec din mai multe elemente. Mosander nu neglijează în experiențele sale nici cealaltă sursă de elemente rare, pământurile gadolinice. În 1843 arată că ytriul lui Ekeberg nu este în realitate un element chimic, ci un oxid al său ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) și reușește să obțină din acesta și impuritățile însoțitoare, pe lângă ytriul propriu-zis (care avea să fie izolat pur, abia în 1935 de Hopkins și West prin tratarea clorurei de ytru cu potasiu metalic) încă două elemente noi, erbiul și terbiul.

Astfel, Mosander, după o muncă scurtă, dar încordată reușește să descopere și să izoleze cinci elemente noi (Ce, La, Y, Er, Tb), deci o treime din cele 15 pământuri rare.



Opera științifică realizată de Mosander, căruia nu i s-a dat încă locul meritat în istoria descoperirii elementelor chimice și apoi a urmașilor săi, este una dintre cele mai grele probleme din chimia modernă rezolvate cu mijloace modeste.

Cercetările lui Klaproth, Gadolin, Berzelius, Hisinger, finalizate pentru moment cu rezultatele deosebit de prețioase ale lui Mosander rămân în această stare mai bine de trei decenii.

Era perioada în care în chimia pământurilor se puteau face alte descoperiri mai spectaculoase și cu mai puțină muncă. Trebuiau însă găsite metode noi de analiză și metode noi de separare a acestor elemente „gemene“.

În 1859, Bunsen și Kirchhoff realizează spectrograful, datorită căruia s-a putut pune la dispoziția oamenilor de știință și un admirabil mijloc de analiză, care avea să fie folosit cu succes și în cercetările asupra metalelor pământurilor rare. Dar, în curînd se va constata că nici această metodă nu era suficientă. Trebuiau găsite alte procedee de separare a acestor metale (sau combinațiile acestora). Într-adevăr, după eforturi mari se descoperă, mai târziu, în afară de cristalizarea fracționată ce se folosea și alte metode ce aveau să ducă la clarificări importante în acest atît de confuz capitol al chimiei moderne. Din aceste noi metode care s-au folosit și se folosesc, menționăm : metoda prin oxidare—reducere, separarea în cîmp magnetic, deplasarea în cîmp electric, stabilitatea termică, schimbători de ioni, metoda cromatografică etc.

Oameni noi au adus metode noi și astfel se reiau experiențele și constatările lui Mosander din 1843. Încep surprizele. De pildă, se constată că erbiul descoperit de Mosander nu este pur. El mai conține și alte elemente.

Între cercetătorii acestui domeniu se numără și chimistul elvețian Jean C. Marignac (1817—1894), care în anul 1878 găsește în erbiul lui Mosander și elementul yterbiu.

În același timp, chimistul francez Lecoq de Boisbaudran (1838—1912), care în 1875 descoperise galiul se ocupă și de pământurile rare și în 1879 descoperă că „didimiul“ lui Mosander nu este un element chimic, ci un amestec de mai multe elemente din care a descoperit samariul.

Tot în anul 1879, chimistul suedez P. T. Cleve (1840—1905) descoperă în erbiul lui Mosander un nou element pe care-l numește tuliu (denumire dată după numele legendar al Scandinaviei, Thule). Chimistul elvețian Marignac, după succesul obținut în 1878 prin descoperirea ȳterbiului se ocupa și el de didimiul lui Mosander din care Boisaudran descoperise samariul. Este încurajat în aceste încercări de faptul că Marc Delafontaine (1837—1911), făcând analize spectrale asupra didimiului constată că spectrele acestuia variaua după sursa din care a fost obținut, deci nu poate fi un element pur. Într-adevăr, în 1880 descoperă elementul gadolin, denumire dată în cinstea chimistului finlandez cu același nume, care analizase prima dată pământurile ȳtrice.

Erau cunoscute astfel nouă din aceste metale dificil de izolat. Cite vor mai fi? Nu se știa, căci tabelul lui Mendelcev încă nu putea să le plaseze în locurile potrivite și să prevadă ce număr vor fi în total. Astfel, noii specialiști pasionați ai acestui capitol continuă cercetările. Anul 1885 aduce prin chimistul austriac Auer von Welsbach (1858—1929) noi succese. Welsbach descoperă tot în didimiul lui Marignac încă două elemente noi, praseodim și neodim. Denumirea acestora provine de la grecescul *neos* = nou și *didymos* = gemen pentru neodim și de la *praseos* = verde, din cauza culorii verde a sărurilor de praseodim.

Interesant este faptul că sărurile neodimului sînt roz-roșii, iar ale praseodimului verzi, în vreme ce ale „didi-mului” erau incolore. Era încă o dovadă că aceste culori, verde și roșu, sînt complementare și din acest motiv, împreună apar incolore. Sărurile de neodim și-au găsit interesante întrebuintări la confecționarea lentilelor pentru ochelarii ce protejează ochii contra luminii prea puternice.

Succesul lui Welsbach se datorează și aplicării metodei de separare a „cristalizării fracționate” a sărurilor duble și desigur nu este lipsit de importanță să menționăm că uneori sînt necesare pentru separarea unor astfel de elemente nu sute, ci chiar mii de cristalizări succesive.

Un an mai tîrziu — în 1886 chimistul francez Boisaudran descoperă din ȳterbiul lui Marignac elementul hol-

miu<sup>1</sup> pe care Homberg avea să-l obțină în stare pură abia în 1911. Tot în anul 1886, Boisbaudran, plecând tot de la experiențele cu yterbiu și holmiu descoperă disproziul.

Urmează apoi o perioadă mai puțin fertilă în cercetări, pînă cînd Boisbaudran, în 1892, și apoi un alt chimist francez, E. Demarcay, în 1896, reușesc să izoleze prin cristalizări fracționate ale sărurilor de samariu un nou element, europiul, cel mai rar dintre toate aceste elemente rare. Tot Demarcay, în 1901, reușește să-l obțină în stare aproape pură, iar G. Urbain (1872—1938) continuă încă nenumărate cristalizări fracționate pentru a-l obține în stare absolut pură.

În anul 1907, Auer von Welsbach separă din yterbiul lui Marignac încă un element pe care-l numește casiopeium, dar chimistul francez Urbain, care inventase o nouă metodă de separare, bazată pe diferența de comportare magnetică a pămînturilor-rare (numită magneto-chimică) descoperise deja acest element nou pe care-l numește lutetiu, după Lutetia, numele vechi al Parisului. De altfel și astăzi în Scandinavia și în Germania acest element se numește casiopeium. El este cel mai greu dintre toate lantanidele.

Elementele din grupa pămînturilor rare nu aveau rubrici speciale în tabelul lui Mendelceev și, după cum s-a arătat mai sus, toate erau plasate în aceeași căsuță, cea a lantanului. Faptul că după ce cu multă greutate se descoperă un nou metal al acestei grupe și după cîteva ani se constată că acel „element“ nu este pur, ci că mai conține încă unul sau chiar alte 2—3, oamenii de știință își puneau mereu întrebarea : cîte elemente vor fi în total în această grupă ? Cu diferențele foarte mici între masa lor atomică, numărul lor putca fi foarte mare. Nimeni nu se hazarda să spună dacă numărul lor va fi 10, 15, 20 sau chiar 30.

Această importantă problemă avea să fie rezolvată abia în anul 1913, prin marea descoperire a lui H. Moseley (1887—1915) : numărul atomic, constantă ce s-a dovedit mult mai importantă decît masa atomică și datorită ei s-a putut ști exact cîte elemente sînt în total și ordinea în

<sup>1</sup> Unele surse îl menționează ca descoperitor pe Cleve, în 1879.

care ele trebuie așezate. Astfel, pe baza acestei descoperiri a lui Moseley s-a putut determina exact că la totalul elementelor chimice cunoscute pînă în anul 1913, în număr de 85, vor mai exista încă 7, dintre care unul, cel cu număr atomic 61, este din grupa pămînturilor rare și, mai precis, este între neodim și samariu.

Așadar, din această grupă mai există un element necunoscut cu număr atomic 61. Cine îl va descoperi, cînd și cum ?

În anul 1926, trei chimiști americani Harris, Inthema și Hopkins anunță că au descoperit pe cale spectrală elementul 61 în pămînturile ceritice, extrase din monazită și i-au dat noului element numele iliniu. În același timp, alți doi chimiști, italieni din Florența, Fernandez și Rolla arătau că și ei au descoperit, încă înainte, acest element pe care-l numiseră florențiu.

Dar chimista Ida Tache-Noddak, care descoperise cu W. Noddack, în 1924, elementul reniu, elimină din tabelul lui Mendeleev acest element buclucaș — iliniul. Ea presupune că „elementul 61 se găsea în același raport față de samariu ca și radonul față de radium”. Se spunea chiar că acest element nici nu va putea fi izolat vreodată pe pămînt din cauza instabilității atomului său, dar va putea fi obținut, probabil pe cale artificială în ciclotron, așa cum s-a și întîmplat <sup>1</sup>.

Acestea ar fi elementele din grupa pămînturilor rare. De la cele două minerale de bază de la care s-a plecat înainte cu 175 de ani, ceritice și ytrice, avînd ambele la bază un amestec de silicați de lantanide, astăzi sînt cunoscute aproape 250 de minerale care conțin și aceste metale, cel mai important rămînînd însă monazitul — un amestec izomorf de ortofosfați ai lantanidelor cu ortosilicat de toriu. Este evident că din acest mineral, întîi se extrage toriul, iar reziduurile servesc apoi la extragerea elementelor pămînturilor rare.

S-a arătat că marea asemănare a acestor elemente nu se constată numai în cazul cînd ele se găsesc în stare pură, dar și cînd sînt sub formă de combinații. În stare pură,

---

<sup>1</sup> Elementul promețiu este prezentat la capitolul XIV, alături de celelalte elemente descoperite pe cale artificială.

• cind sînt proaspăt tăiate, ele sînt strălucitoare ca argintul, dar la aer se oxidează extrem de ușor. Sărurile și oxizii lor sînt la fel de greu de separat, deși culoarea unora este complet diferită. Toate sînt trivalente și în foarte puține cazuri unele au și două sau patru valențe.

• Elementele pămînturilor rare, prin poziția lor specială în sistemul periodic și prin marea lor asemănare, au pus chimiei importante probleme unele de natură practică (studierea și separarea lor prin mijloacele fizice, spectrale și a cristalizării fracționate), iar altele de natură teoretică. Cum se explică marea asemănare a acestor elemente? Explicația este destul de simplă. Creșterea numărului de electroni de la un element la altul (numărul de electroni ai unui element este egal cu numărul atomic), în cazul nostru de la lantan înainte, nu se face prin completarea cu cite un electron pe stratul exterior deci cel care dă de fapt proprietățile chimice. Numărul de electroni de pe stratul exterior rămîne pentru toate aceste elemente constant, iar creșterea numărului de electroni se face pe un strat interior care se mărește de la 18 electroni la lantan la 32, la lutețiu.

• Înainte de încheierea acestui capitol, cititorul se va întreba cît de rare sînt în definitiv aceste elemente în natură. În orice caz, nu sînt chiar atît cît le-ar indica denumirea. Lantanidele se găsesc în natură de două ori mai răspîndite decît cositorul, de zece ori decît plumbul, de 320 ori decît antimoniul, de 1 600 ori decît argintul și de 2 500 ori decît mercurul.

Aceste elemente rare, care la început aveau utilizări extrem de limitate, pătrund tot mai mult în tehnica de azi. De la aliajul fier-ceriu cu importante proprietăți piroforice, folosite de A. von Welsbach în fabricarea pietrelor de brichete, ele s-au dovedit dezoxidante prețioase în metalurgie, măresc rezistența la oboseală a unor aliaje și rezistența la coroziune a altora. Ahausuri de lantanide măresc rezistența mecanică a aliajelor de magneziu, fapt important în aeronautică. În industria chimică dau bune rezultate ca promotori în reacțiile catalitice. Cracarea benzinei beneficiază și ea de folosirea oxidului de lan-

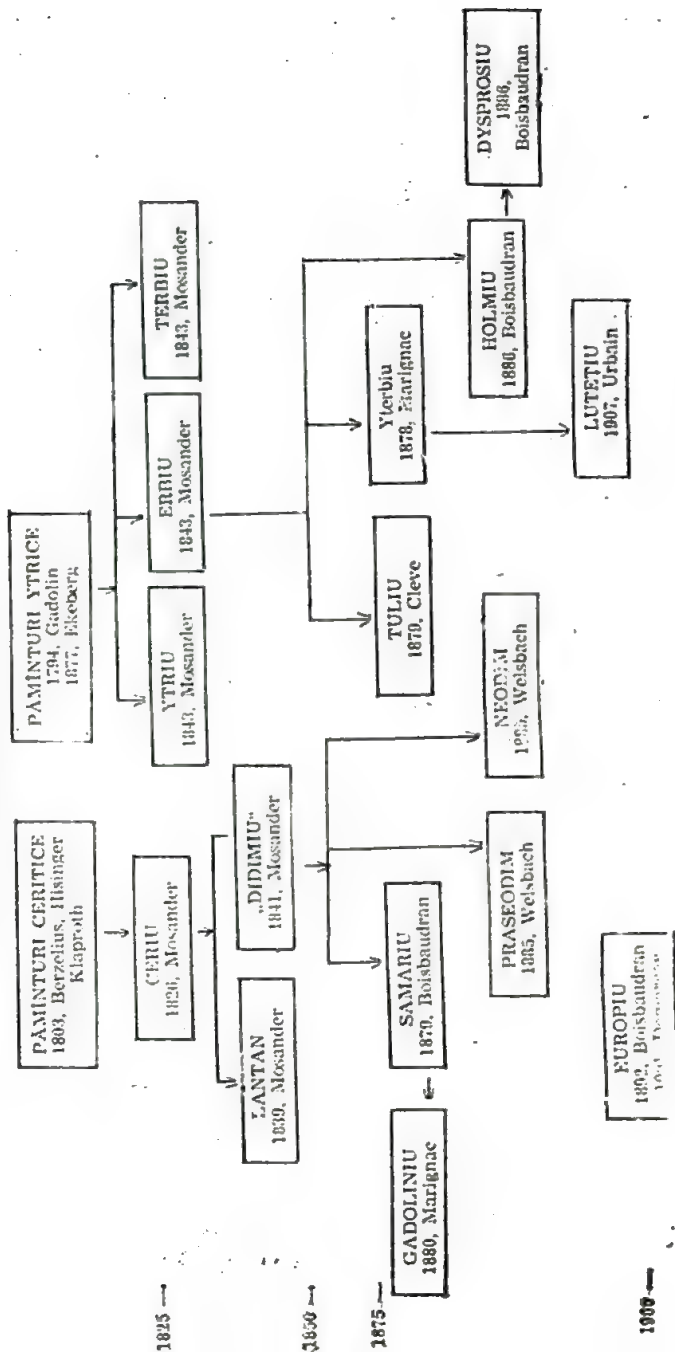


tan. În ceramică, folosirea sărurilor de lantanide permit obținerea unor culori mult apreciate. În prezent folosirea lantanidelor este în plină desfășurare, descoperindu-se noi domenii de aplicație.

## **BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ**

- TRIFONOV, D.N. *Pământuri rare*, Editura științifică, București, 1963.
- SPENCER, J.F. *The metals of the rare earths*, Longmans — Green, London, 1919.

# METALE PĂMÎNTURILOR RARE



## X. MENDELEEV CLASIFICĂ ȘTIINȚIFIC ELEMENTELE CHIMICE CUNOSCUTE ȘI PREZICE DESCOPERIREA ALTORA

Pe măsură ce se descopereau mai multe elemente chimice, s-a simțit nevoia de a le clasifica. Alchimistii le împărțeau în metale și nemetale, iar apoi Berzelius în metale și metaloide.

În anul 1816, J. W. Dobereiner începe să studieze proprietățile elementelor chimice, iar în 1829 el arăta că există grupe de câte trei elemente foarte asemănătoare ca proprietăți: clor-brom-iod, calciu-stronțiu-bariu, litiu-sodiu-potasiu, sulf-seleniu-telur etc. În anul 1863, francezul A. E. Beguyer de Chancourtois face o clasificare după masele lor atomice. Elementele sînt așezate după o spirală înfășurată pe un cilindru și în acest fel elementele cu proprietăți asemănătoare apar unele sub altele. El conchide că „proprietățile corpurilor sînt proprietățile numărului”.

Între anii 1863—1866, englezul J. A. R. Newlands se ocupă și el de studiul elementelor și constată că așezîndu-le în ordinea masei lor atomice, fiecare al optulea element repetă proprietățile primului și apare astfel clasificarea numită „octavele lui Newlands”. Această clasificare lasă de dorit, în primul rînd prin faptul că erau menționate numai elementele cunoscute atunci și nu toate se potriveau ca proprietăți unul sub altul.

În anul 1869, chimistul rus D. I. Mendeleev prezintă o clasificare de o importanță cu totul deosebită. Pornește de la înșirarea elementelor în ordinea masei lor atomice și constată că, într-adevăr, după un număr de elemente, proprietățile lor se repetă. Din acest loc scrie șirul al doilea, apoi al treilea și așa mai departe. Apare astfel nu numai un tabel, ci și un sistem periodic al elementelor aranjate și orizontal și vertical.

Mendeleev face o primă constatare : proprietățile elementelor variază periodic în funcție de masa atomică. Era, de fapt, o lege extrem de importantă — legea periodicității elementelor chimice. Mendeleev este așa de convins de adevărul legii sale încît aranjează elementele nu numai după masa lor atomică, ci și după proprietățile lor chimice și ale compuşilor lor. Mendeleev arată că în unele cazuri s-a greșit la determinarea maselor atomice și aranjează elementele în felul cum ar trebui să fie, fapt confirmat după descoperirea izotopilor (de ex. cobalt-nichel, telur-iod). În unele cazuri, Mendeleev lasă locuri (căsuțe) libere în tabelul său și arată că în ele vor fi plasate elementele care încă nu se cunosc. Mai mult chiar, el le prevede și proprietățile lor fizice și chimice.

De la descoperirea sistemului periodic (1869), Mendeleev a mai trăit încă 38 de ani. În acest timp și-a tot perfecționat tabelul, pe măsură ce au fost descoperite și alte elemente, de ex. familia gazelor inerte, pe care o plasează

#### PRIMUL TABEL AL LUI MENDELEEV

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199	
		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
H = 1			Zn = 65,2	Cd = 112	
	Be = 9,4	Mg = 24	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	B = 11	Al = 27,4	? = 70	Sn = 118	
	C = 12	Si = 28	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	N = 14	P = 31	Se = 79,4	Te = 128 ?	
	O = 16	S = 32	Br = 80	J = 127	
	F = 19	Cl = 35,5	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
Li = 7	Na = 23	K = 39	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		Ca = 40	Ce = 92		
		? = 45	La = 94		
		? Er = 56	Di = 95		
		? Yt = 60	Th = 118 ?		
		? In = 75,6			

În grupa zero. El a putut să se bucure de toate descoperirile făcute în acest interval, care confirmau de fiecare dată, justetea tabelului său. Acest tabel s-a dovedit de un folos deosebit pentru toți chimiștii și fizicienii și stă la baza tabelului sistemului periodic al elementelor de astăzi.

Cu titlu de curiozitate se prezintă alături primul tabel al lui Mendeleev, care conținea 62 de elemente chimice. (De fapt 63 de elemente, dar „didimiul“ ( $Di = 95$ ) s-a constatat mai târziu că nu era un element chimic, ci un amestec din alte două elemente).

## GALIUL

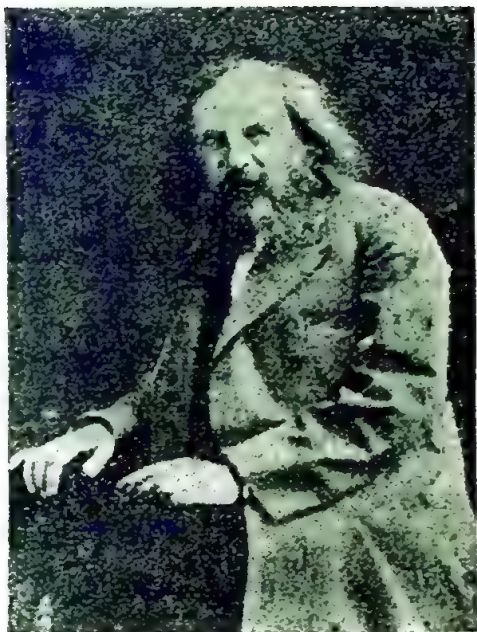
După descoperirea sistemului periodic al elementelor de către Mendeleev și prezicerile îndrăznețe pe care le face, arătând până și proprietățile fizice și chimice ale noilor elemente încă necunoscute, oamenii de știință sînt tot mai curioși să vadă dacă se vor confirma previziunile marelui chimist rus.

Mendeleev prezisese, în 1871, existența unui element pe care el îl numește eka-aluminiu (cu greutate atomică 68) și care se găsea în celebrul său tabel, sub aluminiu.

Existau unele minerale a căror compoziție chimică nu era prea clară. Georg Agricola folosea așa-numitul *galena inanis*, un compus al plumbului pe care Georg Brand în discuția sa asupra semimetalelor îl arată ca fiind mineral de zinc.

Chimistul francez Lecoq de Boisbaudran (1838—1912), care lucra în laboratoarele lui A. Wurtz (1817—1884) din Paris, mare specialist în spectroscopie se pasionează și el în cercetările mineralelor. La început, el primește de la inginerul M. Malcor 52 kg de blendă extrasă din muntele Pierrefitte din Pirinei. Face cu acest mineral diferite analize chimice, iar după ce separă zincul face o nouă analiză spectrală și constată apariția a două linii violetă ce nu erau cunoscute pentru nici un element chimic. Era eka-aluminiul lui Mendeleev, pe care Boisbaudran îl numește galiu după numele latin al patriei sale, Franța.





Dar chimistul francez nu se mulțumește cu descoperirea spectrală a noului element. Știa în ce mineral se găsește și caută să-l izoleze. Munca nu era deloc ușoară. Tratează mineralul de blendă cu apă regală, cu un exces de acid clorhidric și după tot felul de reacții ajunge la hidroxidul de galiu  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ . Dizolvă acest hidrat în potasă caustică și îl supune electrolizei la un curent dat de 6 baterii Bunsen. Era începutul lui noiembrie 1875. La 6 decembrie 1875, el predă Academiei de științe 3,4 mg de galiu solid, iar trei luni mai târziu încă o mostră de metal lucios. Noul element avea greutatea atomică 69,9, iar punctul de topire  $30^\circ$ .

Boisbaudran se pasionează în continuare de această muncă. Împreună cu Jungfleisch prelucrează 4 000 kg de blendă și obține abia 76 g din noul metal. Mendeleev atent la aceste cercetări, care aveau să întărească prestigiul științific al tabelului său, interpretează importanța descoperirii. În 22 noiembrie 1876 scrie în *Comptes Rendus* „Remarque

à Propos de la Découverte du galium", în care arată semnificația științifică a acestei descoperiri.

Pentru a vedea exactitatea prezicerii lui Mendeleev se dau câteva date menționate de chimistul rus, despre proprietățile galiului (eka-aluminiul, Ea) și cele constatate după descoperirea lui.

	Proprietăți prezise de Mendeleev	Proprietăți găsite de Boisbaudran
Greutatea atomică	68	69,9 (azi 69,72)
Greutatea specifică	5,9	5,94
Punct de topire	scăzut	30,15
Formula oxidului	$\text{Ea}_2\text{O}_3$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$
Formula sării	$\text{EaX}_3$	$\text{GaX}_3$
Elementul se va descoperi prin	analiză spectrală	a fost descoperit prin analiză spec- trală

Răsunetul acestei descoperiri stimulează cercetări noi. G. Urbain și colaboratorii analizează 64 de blende din diferite părți ale globului pământesc și găsesc prezența galiului în 59 din ele. În 1892, W. N. Hartley și A. Ramace detectează galiul și în bauxită, caolin și în minereurile feruginoase de aluminiu.

## SCANDIUL

Mendeleev prezisese în 1871 că între elementele calciu (40) și titan (48) trebuie să mai existe încă un element chimic pe care-l numește eka-bor (Eb). Acesta va avea numărul atomic 21, iar greutatea atomică 44 (media dintre a calciului și titanului).

Chimistul suedez C. F. Nilson (1840—1894), în anul 1879, este convins de justetea prezicerilor lui Mendeleev și impresionat de descoperirea galiului de către Boisbaudran din 1875 face experiențe cu mineralul euxenit ce fusese descoperit de C. J. A. T. Scherer (1813—1875) și descris amănunțit de acesta în 1840. Într-adevăr, mineralul euxenit se dovedește bogat în diferite elemente. Constată prezența

oxizilor de titan, tantal, ytriu, uraniu, cesiu și lantan; apoi var și magnezie. De altfel și denumirea euxenit îi fusese dată tocmai pentru conținutul bogat în atîția compuși ai metalelor rare.

C. F. Nilson făcea parte dintre colaboratorii lui Berzelius și cînd aborda o problemă, o ducea cu perseverență pînă la capăt. El reușește să extragă — în prima etapă — din euxenit și gadolinit 63 g de erbiu. După analize mai amănunțite își formează convingerea că acest mineral complex mai poate conține încă un element chimic și se gîndește în primul rînd la eka-borul prezis de Mendeleev.

Lucrînd asupra citorva kilograme de euxenit și concomitent asupra yterbiului extras de Cleve din gadolinit, Nilson reușește să obțină 2 g de oxid de „eka-bor” de mare puritate. Chimistul suedez numește noul element scandiu, în cinstea țării sale Scandinavia.

Nilson era convins, la început, că scandiul se găsește numai în euxenit, nu și în gadolinit. Mai tîrziu însă, T. R. Thalen constată liniile spectrelor caracteristice scandiului și într-un amestec de erbiu și ytriu obținut din gadolinit de Cleve și Hoglund. Studiîndu-se proprietățile noului element se constată o apropiere extraordinară a acestora cu cele prevăzute de Mendeleev pentru eka-bor.

Este încă una din descoperirile care confirmau previziunile lui Mendeleev, așa cum reiese și din tabelul alăturat.

	Proprietăți prezise de Mendeleev	Proprietăți găsite de Nilson și corec- tate mai tîrziu
Greutatea atomică	44	44,96
Formula oxidului	$\text{Eb}_2\text{O}_3$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$
Greutatea specifică	3,5	3,86
Mai puțin bazic decît alumiul	Da	Da
Săruri colorate care dau precipitate gelatinoase	Da	Da
	Probabil că nu va fi descoperit pe cale spectrală	Nu a fost desco- perit pe cale spec- trală

Pînă la începutul secolului nostru, scandiul era considerat ca un element dintre cele mai rare, dar în 1908, W. Crookes și G. Eberhard constată prezența de mici cantități de scandiu în diferite alte minerale și apoi, pe cale spectrală, chiar în Soare.

## GERMANIUL

Încă din anul 1864, chimistul englez J. A. Newland (1838—1898) nota că siliciul și cositorul ar fi extremele unei octave și că între ele ar trebui să mai existe încă un element chimic. Cîțiva ani mai tîrziu — în 1871 —, D. Mendeleev prevede și el existența acestui nou element, descriindu-i proprietățile și dîndu-i numele inițial de „eka-siliciu“.

Acest nou element avea să fie descoperit în 1886 de chimistul german Clements A. Winkler (1838—1904).

Tatăl lui Winkler (Kurt) era un cunoscut metalurgist care studiasse chimia cu J. Berzelius și N. G. Sefstrom. El tia să identifice și să clasifice plantele, animalele și mineralele și transmisese fiului său pasiunea pentru studiul naturii și în mod special al mineralelor.

Tînărul Clements Winkler urmează gimnaziul la Freiburg și, tot în acest oraș, metalurgia cu August Breithaupt. Urmează o școală de tăbăcărie la Dresda și apoi o școală tehnică la Chemnitz, iar în 1857 revine la Freiburg, unde urmează Școala de mine la care, în 1873, ajunge profesor de chimie analitică.

În anul 1885 se descoperă la minele Himmelsfurst de lingă Freiburg un mineral nou pe care Albin Weisbach, profesor de mineralogie la Școala de mine din Freiburg, îl numește argirodit.

Th. Richter care descoperise (împreună cu Reich), în 1863, indiumul, face analiza noului mineral și găsește că el conține argint, sulf și urme de mercur. Prof. Weisbach face împreună cu asistenții săi analiza cantitativă a acestui mineral și găsește 73,50% argint. Două probe concordau.

Clements Winkler, devenit profesor și avînd experiența virstei de 47 de ani face mai multe experiențe cu acest mineral de argint și găsește : 75% argint, 18% sulf, urme

de oxid de fier, de oxid de zinc, și mercur și o lipsă de 7%. Această lipsă de 7% la început inexplicabilă, îl duce la noi analize presupunând că trebuie să fie un element nou, necunoscut. Noul element părea să fie — după analizele făcute — o formă de sulfură impură. Ea este dizolvată în hidroxid de amoniu și apoi prin tratare cu acid clorhidric în exces se obține un precipitat. Izolarea ca metal se face prin încălzirea sulfurii de germaniu (căci aceasta era) într-un curent de hidrogen. Mineralul argirodit era de fapt o sulfură dublă de argint și germaniu :  $\text{GeS}_2, 4\text{Ag}_2\text{S}$ .

Winkler constată de la început că este un element nou, cu proprietăți metaloidice asemănătoare cu stibiul și arsenul și credea că ar fi vorba de eka-stibiul, un element ce trebuia plasat între stibiu și bismut.

Lumca științifică devine curioasă față de descoperirea lui Winkler. Nu cumva era vorba de previziunea lui Mendeleev ?

În acest timp și Richter face analize asupra noului mineral, iar după observațiile făcute îi scrie lui Winkler că el este convins că germaniul este eka-siliciul, omologul greu al siliciului și nu un element dintre galiu și arsen. Două zile mai târziu, Lothar Meyer scrie în „Berichte“ că germaniul trebuie considerat ca eka-siliciu.

Winkler, care la început fusese descurajat de dificultățile întâmpinate pentru lămurirea situației noului element, este stimulat să continue cercetările prin interesul stîrnit de descoperirea sa. Studiază în amănunțime proprietățile noului element și le compară cu cele prezise de Mendeleev pentru eka-siliciu și într-adevăr constată extraordinara asemănare dintre acestea. Asemănarea dintre germaniul lui Winkler și eka-siliciul lui Mendeleev poate fi ușor constatată din tabelul de mai jos :

	Eka-siliciu	Germaniu
Greutatea atomică	72	72,32 (azi 72,60)
Greutatea specifică	5,5	5,47
Volumul atomic	13	13,22
Valența	4	4
Căldura specifică	0,073	0,076
Greutatea specifică a bioxidului	4,7	4,7003



Aşa cum celelalte două elemente chimice prevăzute de Mendeleev şi care fuseseră descoperite înainte, galiul de Boisbaudran şi scandiul de Nilson fuseseră numite după numele ţărilor descoperitorilor, Winkler, de asemenea, numeşte eka-siliciul, în cinstea ţării sale, germaniu. Data omologată a acestei descoperiri rămîne pentru istoria chimiei 6 februarie 1886. D. Mendeleev era atunci în vîrstă de 51 ani şi a avut satisfacţia confirmării previziunilor sale.

În anul 1893, chimistul american Samuel Lewis Penfield, analizînd un mineral din Bolivia găseşte compoziţia chimică aproape identică ca a argiroditului:  $\text{Ag}_3\text{GeS}_6$ . În anul 1920, H. Schnelderhöhn descoperă în Africa de sud-vest un mineral roşu, un complex de cupru cu germaniu pe care-l numeşte germanit şi care s-a dovedit apoi o importantă sursă pentru germaniu. Mai tîrziu, germaniul a fost identificat şi în unele minerale de zinc.

Importanţa deosebită a germaniului începe însă abia din anul 1948 de cînd, sub formă extrem de purificată, el este folosit la fabricarea tranzistoarelor.

## XI. ALTE ELEMENTE DESCOPERITE DE LA SFÎRȘITUL SECOLULUI AL XVIII-LEA LA ÎNCEPUTUL SECOLULUI AL XX-LEA

### CROMUL

În anul 1762, chimistul german Johan Gottlob Lehmann (1719—1767), într-o scrisoare adresată naturalistului francez Buffon, descrie un mineral nou, frumos, de culoare roșie, ce fusese găsit într-o mină de aur din Beresof, regiunea Ekaterineburg (azi Sverdlovsk) din Siberia. Primele analize ale acestui mineral le face fizicianul și chimistul rus M. V. Lomonosov (1711—1765), care-l trece în categoria mineralelor de plumb. Pentru frumusețea coloritului, acest mineral a fost dus la Berlin și Paris, unde ocupa un loc de cinste în colecțiile minerologice.

La primele analize făcute în 1789, chimistul francez N. Vauquelin găsește că mineralul conține alumină, pe lângă plumb și fier, dar nu și nichel, acid molidic, cobalt și cupru după cum anunțase Bindhelm din Moscova. Vauquelin, în 1797, reia analizele. Transformă mineralul în pulbere fină, îl amestecă cu două părți de carbonat de potasiu și încălzește pînă ce obține carbonat de plumb. Soluția ce rămînea era de un colorit galben intens, care conținea sarea de potasiu a unui acid necunoscut. Aceasta, tratată cu o sare de mercur se colora în roșu și da un precipitat galben. Dacă se adăuga clorură stanoasă ( $\text{SnCl}_2$ ) soluția devenea verde (se reducea acidul cromic la sare de crom). Tot Vauquelin, după ce obține trioxidul de crom, îl reduce cu cărbune și obține, evident sub formă impură, cromul metalic.

Față de aceste variații de culori, intense și cu totul neobișnuite, Vauquelin primește sugestia lui Fourcroy și Haüy, și numește noul metal „chromium” de la grecescul „chroma”, care înseamnă culoare. Mai târziu, de la chromium se ajunge la crom.

Lucrurile aveau să se clarifice. Mineralul siberian cunoscut sub denumirea de „plumb roșu“ era, de fapt, crocoitul, cromatul de plumb ( $\text{PbCrO}_4$ ).

În anul 1857, Deville obține crom în stare aproape curată, dar metalul pur îl realizează abia H. Moissan, în 1894. Tot Moissan realizează crom în cuptorul electric, prin reducerea oxidului de crom ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) cu carbon.

În 1905, H. Goldschmidt, după ce a descoperit metoda aluminotermică obține și crom curat, prin reducerea oxidului de crom cu aluminii :



Importanța cromului apare mai târziu, când s-a constatat că acest metal imprimă diferitelor oțeluri cu care se aliază, calități deosebite de rezistență. Operația de cromare dă altor metale nu numai rezistență deosebită la coroziune, ci și un aspect deosebit.

## NIABIUL (COLUMBIUL)

În anul 1801, chimistul englez Charles Hatchett (1765—1847) analizează un minereu de crom ce fusese descoperit cu aproape un secol înainte, în Conecticut, statul New England (din S.U.A.) și găsește un „pământ“ necunoscut pe care-l numește columbit, iar elementul nou, columbiu.

Hatchett este un om expeditiv. În 26 noiembrie 1801, el prezintă Academiei de științe din Londra (Royal Society) o comunicare cu titlul „Analyses of a mineral from North America containing a metal hitherto unknown“. Mineralul din care s-a luat o probă pentru analiză se găsește și astăzi la British Museum.

Columbitul era un mineral extrem de complex. El conținea acizi (oxizi): niobic, tantalie, titanie și wolframic, apoi zirconiu, toriu, ceriu și ytriu. Chimistul englez s-a dovedit extrem de abil, dacă pe lângă toți acești compuși a putut identifica și un nou element, columbiul.

Într-adevăr, mari chimiști încă credeau, patru decenii mai târziu, că columbiul și tantalul sînt identice. Chiar și

W. Wolaston, descoperitorul paladiului și rodiului, după ce obține aprobarea de a mai lua o bucătică din columbitul aflat la British Museum o analizează și, în 1809, susține și el că columbiul și tantalul sînt identice.

În 1844, Heinrich Rose (1795—1864) analizează un columbit provenit din Bodenmais și constată că în acest mineral sînt două elemente noi : niobiul și tantalul.

Chimistul francez Marignac ajunge la aceleași concluzii, că columbiul și tantalul sînt elemente diferite.

Așadar, descoperirea columbiului, numit acum niobiu, este confirmată, deși fusese atît de controversată. Hatchett încă trăia atunci (a murit în 1847) pentru a se putea bucura de recunoașterea descoperirii sale.

În 1864, C. W. Blomstrand reduce clorura de niobiu prin încălzire puternică în atmosferă de hidrogen și obține niobiul metalic curat, de un gri-oțel.

Henri Moissan, inventatorul cuptorului electric, introduce în 1901 în cuptorul său columbit amestecat cu cărbune pur obținut din zahăr și la un curent de 1 000 A și 50 V, după ce se volatilizează manganul, o parte din fier și siliciul, obține o topitură de niobiu și tantal combinat cu carbon.

Marignac realizează niobiu mai curat folosind reducerea oxidului de niobiu cu cărbune pur :



Între anii 1904—1910, C. W. Blake se ocupă de o serie de analize de niobiu și tantal, cărora le determină greutatea atomică. În 1906, Werner von Bolton prepară o bucată de niobiu prin metoda aluminotermică și timp de 23 de ani aceasta a fost singura probă de niobiu pur din întreaga lume.

## TANTALUL

Descoperirea tantalului este legată de numele chimistului și mineralogului suedez A. G. Ekeberg (1767—1813).

Înainte cu un an, Hatchett descoperise columbiul în mineralul columbit. Ekeberg se ocupă și el de minerale, ana-

lizind în special columbitul, topazul, minereuri de titan și apoi de ape minerale.

În 1802, fiind deja absolvent al Universității din Uppsala și cu o specializare de doi ani în Germania, analizează un mineral, tantanit, provenit din localitatea Kimito din Finlanda și un altul, yttrotantalite, din Ytterby. Tantalitul fusese descoperit în 1746 și era considerat din grupa varietăților de cositor. Yttrotantalitul fusese găsit de Ekeberg în același loc din Suedia (Ytterby) în care fusese descoperit și gadolinitul.

Columbitul lui Hatchett nu era, de fapt, numai un mineral de columbiu (niobiu), ci în aceeași măsură și de tantal, căci este un amestec izomorf de niobat și tantalat de fier și mangan.

Ekeberg reușește să obțină oxidul de tantal și nu metalul tantal, cum crezuse inițial. Oxidul de tantal era în amestec cu oxidul de niobiu, iar separarea acestora implica greutăți de neprevăzut.

Separarea tantalului de niobiu s-a putut face prin recristalizarea fluorurilor duble de potasiu și tantal, respectiv niobiu, care s-a obținut prin tratarea oxizilor niobic și tantalic cu acid fluorhidric și apoi cu fluorură de potasiu. După cum s-a menționat, numele de tantal dat de Ekeberg acestui metal, provine de la miticul Tantal, regele cetății Sipýlos din Lydia, pedepsit de zei la foame și sete veșnică, și vrea să arate dificultățile deosebite pe care le-a întâmpinat pentru transformarea minereurilor în oxizi. Denumirea de niobiu provine de la Niobia, fiica regelui Tantal, și semnifică legătura strânsă dintre cele două elemente.

H. Rose, după ce analizase columbite și tantalite din S.U.A. și altele din Bavaria (Bodenmals), arătase, în 1846, că Wollaston și mulți alți chimiști ai epocii greșiseră atunci când susțineau că niobiul și tantalul sînt elemente identice. Ele sînt diferite, dar s-a creat această confuzie din cauza marei lor asemănări și dificultățile legate de separarea lor.

Abia în 1903, Werner von Bolton reușește să obțină tantal metalic rafinat, care prin proprietățile sale și-a găsit aplicații întîi la fabricarea de filamente la becurile electrice și apoi în radiofonie.



## SELENIUL

În anul 1817, chimistul suedez J. Berzelius la vârsta de 38 de ani avea deja faima unui mare profesor și Stockholm începea să devină un important centru al chimiștilor din Europa. Wöhler și Gmelin, Mosander și frații Rose, Mitscherlich și Sefström, și mulți alții veniseră sau urmau să vină la marele Berzelius.

În acel an, 1817, Berzelius (care în 1803 împreună cu asistentul său S. Hisinger descoperise ceriul) se ocupa de mineralele de cupru din minele micului orașel Falun, care erau cele mai vechi din țară (din secolul al XIII-lea). Dar acest orașel era cunoscut și pentru faptul că în el trăiau Gahn, descoperitorul manganului, și Sefström descoperitorul vanadiului.

Minele din Falun erau secătuite de minereurile de cupru, dar din ele continua să se extragă pirite pentru fabricile de acid sulfuric. Berzelius a avut deci posibilitatea să se ocupe și de pirite în procesul de fabricare a acidului sulfuric. Urmărind procesul de fabricare al acestuia (fluxul tehnologic, cum am spune astăzi) se oprește asupra nămolurilor reziduale. Începe să facă analize și cu marea lui experiență nu i-a fost greu să găsească, în 1817, un nou element. Îl numește „seleniu“, care în limba greacă însemna satelitul pământului, Luna. De ce seleniu? Pentru că înainte cu peste trei decenii, în 1782, Müller von Reichenstein din Sibiu descoperise un element cu proprietăți oarecum asemănătoare, pe care-l numise telur de la „Tellus“ care tot în limba greacă însemna Pământ.

Berzelius își publica, anul următor, în 1818, în „Annales de chimie et de physique“, noua descoperire.

Mai târziu, acest nou element este găsit și în unele minerale. I.K.L. Zinken (1790—1862) îl detectează în mineralele provenite din Zorge, iar analizele cantitative ale lui H. Rose arătau selenuri de plumb, cupru, cobalt și mercur. În 1828, A. M. Del Rio publică în „Philosophical Magazin“ cercetări asupra altor două minerale care conțineau seleniu, cu zinc, mercur și sulf.

Berzelius, fiind informat că Zinken a reușit să obțină 8,5 kg de seleniu (în 1830), se duce să vadă acest lingou prețios, căci seleniul costa atunci 4 ludovici de aur uncia (31 g.).

Primele utilizări ale seleniului au fost minore : colorarea sticlei și în ceramică.

În anul 1866, N.A.E. Nordensköld găsește într-o colecție a Muzeului Suediei un mineral din Skrikerum pe care Mosander îl privea ca o selenură de cupru și, neîncrezător, îi face o analiză minuțioasă. Constată că conține o combinație mai complexă a seleniului, cu cupru, argint și taliu. Era mineralul din care W. Crookes descoperise taliul și din acest motiv mineralul menționat a și fost numit, în cinstea chimistului englez crookesit.

În anul 1851, Hittorf observă că seleniul — ca și sulful — prezintă mai multe stări alotropice, iar în 1873, May și Smith, pe de o parte și Sale, pe de altă parte, constată schimbarea conductibilității electrice a seleniului sub acțiunea luminii (deci proprietăți fotochimice). Fenomenul acesta este lămurit în 1907 de Marc și într-adevăr aceste proprietăți i-au deschis seleniului căi în utilizări moderne, extrem de importante în fotometrie, telefotografie, redresoare etc.

Mai trebuie subliniată marea toxicitate, atât a seleniului, cât și a compuşilor săi. Necrasov redă aceste proprietăți în felul următor : „Compușii gazoși ai seleniului, chiar în proporție neînsemnată provoacă dureri de cap, o puternică iritare a căilor respiratorii superioare, pierderea continuă a asimilării și un guturai de lungă durată. În contact cu pielea produce eczeme și inflamații cronice”.

## CADMIUL

Cuvîntul „kadmeia“ apare pentru prima dată în scrierile lui Dioscoride și Pliniu pentru a denumi primele minerale de zinc (calamina) ce se găseau pe coastele Mării Negre și din care, prin topire, împreună cu cuprul, rezulta alama. Pliniu folosea denumirea *cadmia* pentru toți oxizii de zinc impuri ce se foloseau în cuptoarele de produs alama.

Este posibil că s-a petrecut o greșeală de scris, înlocuindu-se litera *l* cu *d*, căci acestea sînt foarte asemănătoare în limba arabă. În scrierile arabe se menționează „calmia“ ce provenea de la „calamina“ (carbonat de zinc). Probabil

numele cadmia sau calmia se da pentru oxidul de zinc sau sulfatul de zinc.

În anul 1817, profesorul Frederich Stromeyer (1776—1835), de la Universitatea din Göttingen, găsește un oxid galben în eșantioanele de carbonat de zinc folosit la extragerea zincului de la Salzgitter, pe lângă oxidul alb de zinc. Nu era vorba de o impurificare cu fier, cum se credea la început și care ar fi putut să-i dea această culoare. Stromeyer își dă seama că acest compus galben trebuia să conțină un element nou pe care-l și numește cadmium de la „floarea de zinc” (cadmium-fornacum) care era, de fapt, oxid de zinc și care apare în toate cuptoarele la topirea zincului. Stromeyer, împreună cu doi studenți ai săi, Mahler din Brunswick și Siemens din Hamburg, se apucă mai întâi să purifice oxidul galben (care era amestecat cu oxid de zinc) și abia după aceea de izolarea noului metal. Dizolvă amestecul de oxid de zinc și oxid de cadmiu în acid sulfuric și trece apoi prin soluție un curent de hidrogen sulfurat. Obține un precipitat pe care îl filtrează și apoi îl spală bine. Precipitatul, un amestec de sulfuri, este dizolvat în acid clorhidric și apoi evaporat la sec. Reziduul era dizolvat în apă și apoi prin tratare cu carbonat de amoniu în exces se precipita zincul. Carbonatul de cadmiu este solubil în exces de carbonat de amoniu. După ce obține oxidul de cadmiu, acesta este redus cu cărbune și rezultă cadmiul metalic.

Minerul de zinc, cunoscut sub numele blendă (sulfură de zinc) conține întotdeauna și mici cantități de cadmiu, tot sub formă de sulfură. De multe ori se găsește și sulfură de mangan și de fier și din acest motiv culoarea acestor minerale variază de la galben, la roșu și chiar la negru.

În anul 1841, Charles Murray descoperă un mineral în care cadmiul este elementul principal. Este blenda de cadmiu deci tot sulfură, impură, de cadmiu. Acest mineral de cadmiu se numește greenokit, are culoare galbenă ca mielea de albine și a fost identificat în acel timp în Scoția, Boemia și Bucovina.

Cadmiul s-a dovedit foarte asemănător cu zincul. Aliajele cu aur întrebuințate în dentistică și folosirea sa în formă metalică la iluminatul fluorescent arată importanța pe care o are în practică.

## VANADIUL

În anul 1801, cînd în M. Britanie C. Hatchett descoperea niobiul, dincolo de Atlantic, Andres Manuel del Rio, profesor de mineralogie la Școala de Mine din Mexico-City, examina un mineral de plumb descoperit în Zimapan și după mai multe analize conchide că el conține un metal nou pe care-l și numește „erythronium“, de la grecescul „erythros“ — roșu, căci tratat cu acizi se obțineau săruri de culoare roșie.

Nu este prea sigur de această descoperire, căci modestului său raport îi pune titlul „Descoperirea cromului în plumbul brun din Zimapan“.

Patru ani mai târziu, în 1805, francezul H. C. Collet — Descotils nu este convins de existența erythroniului lui A. M. del Rio. El publică un articol cu titlul „Analiza mineralului brun de plumb din Zimapan din regatul Mexic“, trimis de A. Humboldt și în care A. M. del Rio susținea că a descoperit un nou metal, dar concluzia articolului lui Collet-Descotils era că în acest caz nu este vorba de un metal nou, ci de un oxid de crom impur. Chimistul francez făcea aceeași greșală pe care avea să o facă Liebig cu descoperirea bromului. Dar pînă să se lămurească lucrurile, chiar del Rio părăsește ideea că ar fi descoperit un element nou.

În anul 1830, chimistul suedez N. G. Sefström, directorul Școlii de Mine din Falun, analizează cu multă atenție niște bare de fier provenite de la minele din Taberg din Suedia. Analizează, totodată, mineralele din care provenea fierul și găsind că ele conțin un metal nou, sugerează numele vanadiu, după Vanadis, o zeitate scandinavă. Publicarea o face în 1831. La scurt timp chimistul german F. Wöhler (tot în 1831) stabilește identitatea dintre „vanadiul“ lui Sefström și „erytromium“-ul lui del Rio și într-o scrisoare pe care o scrie prietenului său J. Liebig arată că avea în mină această descoperire înaintea lui Sefström, dar nu a mers pînă la capăt și de aceea scrie „Ich war ein Esel“, (am fost un măgar).

De fapt, mineralul de plumb analizat de del Rio nu conținea crom, ci vanadiu și el este astăzi cunoscut sub denumirea de vanadinat  $[(PbCl_2 \cdot 3Pb_2)(VO_4)_2]$ .

În 1867, chimistul englez E. Roscoe (1833—1915) arăta că vanadiul este un metal tri- și pentavalent și face parte din grupa fosforului și azotului. E. Thorpe face o serie de experiențe cu compușii vanadiului. Abia în anul 1927, J. W. Marden și M. N. Rich obțin vanadiu curat cu calciu metalic și clorură de calciu, în cuptor electric.

Astăzi vanadiul este unul din cei mai importanți constituenți ai oțelurilor speciale, iar compuși ai vanadiului sînt catalizatori căutați.



## XII. GAZELE RARE

În vreme ce principalele elemente chimice din grupa halogenilor (Cl, I, Br și F) au fost descoperite de-a lungul a 120 ani, elementele principale din grupa gazelor rare (He, Ar, Ne, Kr, Xe) au fost descoperite în numai 30 de ani, iar făcînd abstracție de heliu, care fusese identificat întîi în Soare pe cale spectrală, celelalte patru elemente menționate au fost izolate în numai patru ani (1894—1898).

Primul din acestea din urmă, argonul, fusese descoperit de Sir J.W.S. Rayleigh și Sir W. Ramsay și apoi celelalte trei de către Sir W. Ramsay și Sir M. W. Travers. După ce li s-au cunoscut proprietățile, curioase atunci, de a nu se combina cu nici un alt element, pentru nobilii englezi părea normal să fie numite „gaze nobile”. Mai tîrziu, din cauza acelorasi proprietăți, au fost numite gaze „inerte” sau, conform locului ocupat în tabelul lui Mendeleev, elemente „zerovalente” și apoi, din cauza rarității cu care se găsesse în atmosferă, gaze „rare”.

Raritatea gazelor inerte este dată în tabelul de jos pentru a se vedea proporția extrem de mică în care se găsesse în atmosferă.

O parte de :	Se găsește la volum de aer
Argon	107
Neon	30 800
Helium	245 300
Kripton	20 000 000
Xenon	770 000 000

În anul 1920, Charles Moureu (1863—1929) împreună cu A. Lepape cercetează apele minerale ; în cele din Alsacia

și Lorena găsesc prezența gazelor rare, iar în cele de la Aix-les-Bains identifică kriptonul și xenonul.

În eforturile pentru descoperirea gazelor rare, o greutate deosebită de care trebuia să se țină seama era faptul că nici unul din aceste gaze nu avea vreo reactivitate chimică față de alte elemente : de aceea și denumirea de elemente zerovalente. Neputându-se realiza nici un fel de combinații chimice cu aceste gaze, descoperirea lor, mai precis izolarea lor, s-a putut face numai prin mijloace fizice : identificarea cu ajutorul spectroscopului, iar separarea prin distilarea fracționată a diferitelor fracțiuni derivate din aer lichid. Metode chimice au fost folosite numai la eliminarea celorlalte componente ale aerului : oxigen, azot, bioxid de carbon, vapori de apă etc.

În ultimii ani, prin eforturi făcute de oamenii de știință s-a constatat că unele gaze rare, în special xenonul, în prezența unor elemente foarte reactive, cum sînt oxigenul și fluorul, sub acțiunea unor energii deosebite, pot da unele combinații, de altfel extrem de labile, cum sînt : difluorura de xenon ( $\text{XeF}_2$ ), tetrafluorura de xenon ( $\text{XeF}_4$ ) și bioxidul de xenon ( $\text{XeO}_2$ ), acesta din urmă fiind extrem de exploziv. În 1962, N. Bartlett, tratînd xenon cu hexafluorura de platină obține hexafluoroplatinatul de xenon. Evident, aceste combinații au, cel puțin deocamdată, numai interes științific.

Dar istoria descoperirii gazelor rare are fascinația ei, căci împletește, oricît s-ar părea de curios, pasiunea unor cercetători pentru știință, cu progresele producției.

Francezul G. Claude (1870—1960) realizează o metodă pentru sinteza amoniacului și descoperă și metoda expansiunii în lichefierea gazelor, metodă ce aduce un aport serios și la eforturile pentru descoperirea gazelor rare din aer.

Astfel G. Claude cedează lui Ramsay reziduul obținut după ce a distilat peste 100t de aer lichid. Era într-adevăr o cantitate enormă pentru acest cercetător care, uneori, abia putea colecționa cantități minore din gazele descoperite, pe care să le poată supune analizei spectrale.

Ramsay, de astă dată cu prof. Morre din Indianopolis, se apucă să analizeze acest reziduu deosebit de prețios.

La început îndepărtează restul de oxigen cu ajutorul fosforului, azotul cu magneziu încălzit la roșu, hidrocarburi și hidrogenul cu oxid de carbon și var, iar vaporii de apă cu anhidridă fosforică. Rămineau astfel aproape exclusiv gazele rare. Prin fracționarea acestui amestec se obțineau toate gazele inerte în cantități suficiente pentru a li se putea studia proprietățile.

Entuziasmul pe care l-a provocat, la timpul său, descoperirea gazelor rare poate fi ușor înțeles din cele scrise de Ch. Moureu în 1911: „Completa lor inerție le plasează, pentru a zice astfel, la marginea chimiei. Ea le asigură inalterabilitate eternă, ce le protejează contra tuturor cataclismelor astronomiei și geologiei pe care le traversează, rămânând întotdeauna complet sănătoase și nevătămate. Grație, între altele, stării lor gazoase, accesul lor este ușor în toate fluidele și în toate atmosferele unde cei cinci membri ai familiei călătoresc liber și fără a se separa niciodată”.

## ARGONUL

Către sfârșitul anului 1890, cunoștințele oamenilor de știință despre componența chimică a atmosferei nu erau mai avansate decât cele dinainte cu un secol, deci cele de prin anii 1780.

Intr-adevăr, în a doua jumătate a secolului al XVIII-lea, o seamă de descoperiri extrem de importante făcute numai în câțiva ani au creat posibilitatea cunoașterii principalilor componenți ai atmosferei.

După ce în anul 1755, J. Black (1728—1799) făcuse experiențe și arătase rolul bioxidului de carbon, în 1766 H. Cavendish descoperise hidrogenul, D. Rutherford azotul (1772), iar doi ani mai târziu (1774), J. Priestley descoperea oxigenul.

Din 1777 urmează cercetările lui Lavoisier asupra arderii și rolul oxigenului în combustie și respirație, iar în 1783 Cavendish arătase că aerul conține (în volume) 20,83% oxigen și 79,11% azot.

În anul 1785, tot H. Cavendish, între numeroasele sale experiențe, face una care avea să devină de o importanță

deosebită, dar numai peste un secol. În ce constă această experiență? Chimistul englez luase o cantitate fixă de aer și după ce îndepărtează  $\text{CO}_2$  și adaugă un plus de oxigen, trece scinteie electrice și obține niște vapori bruni — oxizi de azot, care dizolvați în apă arătau prezența acidului azotic. Așadar, reușise să combine — sub acțiunea descărcărilor electrice — azotul cu oxigenul. Îndepărtînd apoi excesul de oxigen, mai rămînea totuși în vasul de sticlă o cantitate de gaz. Repetînd de mai multe ori această experiență, constată că în aparat rămîne 1/120 parte din volumul de aer luat inițial pentru experiență — neschimbat și necombinat. Necombinat după ce timp de 75 de zile amestecul gazos era supus descărcărilor electrice. Totuși, Cavendish a conchis că „azotul trebuie privit ca un corp omogen“.

Această experiență, deși publicată, a căzut în uitare mai bine de un secol.

Către sfîrșitul secolului trecut devine obiect de polemică o ipoteză pe care o făcuse un medic englez W. Prout (1786—1850) încă în anul 1815, care susținea că toate elementele chimice sînt formate, la bază, din hidrogen, care ar fi elementul primordial (protylul lui Aristotel). O primă consecință a acestei ipoteze — dacă se confirmă — ar duce la concluzia că toate greutățile atomice trebuie să fie numere întregi (multipli ai hidrogenului), cînd în realitate erau multe fracționare (clorul 35,5, aluminiul 27,4 beriliul 9,4 etc.). Să fie oare unele greșit calculate?

Unii chimiști, în frunte cu L. Gmelin (1788—1853), acceptă de la început ipoteza lui Prout; în schimb alții, în frunte cu J. Berzelius și J. Stas (1813—1891), ale căror experimente de extremă precizie pentru determinarea echivalențelor atomice făceau autoritate, erau categoric împotriva ei.

Din polemica născută apăsarea clară necesitatea de a se face recalcularea greutăților atomice.

John William Strutt (1842—1919), care din 1873 este cunoscut sub numele de Lord Rayleigh, un eminent fizician din cadrul Laboratorului Cavendish al Universității din Cambridge și care mai tîrziu avea să fie directorul acestui laborator, era și el interesat în lămurirea ipotezei lui Prout. Astfel, în 1882 el începe cercetări asupra compoziției apei

și deci a elementelor componente, hidrogen și oxigen. Să apucă astfel să recalculeze greutatea atomică a oxigenului, care, față de hidrogenul luat ca unitate, trebuia să fie exact 16.

Dar din determinările făcute rezultă o primă surpriză : greutatea atomică a oxigenului (evident față de hidrogen) era 15.882, fapt ce contrazicea de la început ipoteza lui Prout. Repetă experiența cu oxigen preparat prin trei procedee diferite și rezultatul este același.

Rayleigh trece apoi la determinarea densității azotului din aer, după ce în prealabil a eliminat oxigenul cu cupru încălzit la roșu (1892) apoi cu fier la roșu (1893) și, în sfârșit, cu hidroxid feros. Densitățile rezultate concordau perfect. Dar nu se mulțumește cu aceasta, trecînd la comparații și determinări de densități ale azotului provenit din amoniac. Aici o surpriză și mai mare : densitatea era diferită.

Azotul din aer arăta greutatea specifică 1,257, în vreme ce greutatea specifică a azotului din amoniac și apoi din azotat de amoniu, uree, oxizi de azot etc., era de 1,251. O diferență de numai 6 miimi de gram, dar care nu se putea explica printr-o greșeală de experiență. Care să fie cauza acestei diferențe ?

— poate azotul din aer mai conținea mici cantități de oxigen (care este mai greu decît azotul) ?

— poate azotul din amoniac mai conține hidrogen și devine astfel mai ușor ?

— nu cumva azotul din aer conține un compus  $N_3$  asemănător cu ozonul  $O_3$  ?

Impasul trebuia depășit.

Solicitîndu-i părerea lui J. Dewar (1842—1923), cunoscutul chimist și fizician scoțian, care după interesante cercetări spectroscopice avea să obțină în 1898 hidrogenul lichid, iar un an mai tîrziu hidrogenul în stare solidă, acesta îi menționează lui Rayleigh că de la experiența lui Cavendish nu s-a mai realizat nimic în acest domeniu. Rayleigh își procură memoriul original îngălbenit de vreme al lui Cavendish, îl studiază cu atenție deosebită și după ce extrage din frazeologia flogistică a epocii în care a trăit Cavendish numai ceea ce este real, reface această experiență, după 107 ani, beneficiind evident de progresul acumulat de tehnica de laborator în mai bine de un secol.



Rămînea același reziduu ce reprezenta cca 1/120-a parte din azotul conținut, despre care Cavendish trăsese concluzia : dacă aerul conține încă un element inert (afară de azot) acesta al doilea nu reprezenta decît 1/120 din compoziția sa. Deci Cavendish avea în mîini, înainte cu un secol, noul element ce avea să fie argonul.

În anul 1893 (după 11 ani de cercetări), Rayleigh își publică în revista „Nature” rezultatele experiențelor sale asupra neconcordanței densității azotului din aer cu cel din diferite combinații chimice și cere altor chimiști explicația acestei situații, fapt ce, evident, impresionează pe oamenii de știință.

Apărea clar că această problemă nu putea fi rezolvată numai de fizicianul Rayleigh. Era nevoie de un chimist cu ample cunoștințe care să se pasioneze de rezolvarea acestei probleme și să se dedice rezolvării ei.

Dintre chimiști, cel care dovedi un interes deosebit era scoțianul William Ramsay (1852—1916) mai tînăr cu zece ani decît Rayleigh. Ramsay, după ce în copilărie fusese pasionat de muzică și fotbal, își începe studiile la Universitatea din Glasgow — orașul său natal — în anul 1869, anul în care Mendeleev a prezentat celebrul său sistem periodic al elementelor de care avea să se folosească cu mare succes mai tîrziu chiar Ramsay. Merge în Germania la Heidelberg ca student al lui R. Bunsen și apoi al lui Rudolf Fittig (1835—1910), la Tübingen, unde doi ani mai tîrziu își susține și teza de doctorat.

Se reîntoarce în M. Britanie, întîi la Glasgow, apoi la Bristol și în sfîrșit la Londra. La 25 de ani (1877). Ramsay face o primă descoperire în chimie — piridina.

Ramsay, după ce studiază articolul lui Rayleigh, este convins că diferența dintre densitățile azotului din aer și a celui provenit din combinații chimice este o dovadă că în aer există încă un gaz necunoscut, mai greu decît azotul. Se prezintă la Rayleigh și după cum singur va spune mai tîrziu : „I-am cerut lordului Rayleigh și el m-a autorizat de a face experiența care să rezolve această problemă”. Așadar, acum luerau la lămurirea misterioasei neconcordanțe, fizicianul Rayleigh și chimistul Ramsay. Cum să atace problema ?



După ce au discutat diferitele posibilități, au căzut de acord ca fiecare să folosească procedee din domeniul său de activitate : Rayleigh repetă experiența lui Cavendish cu și mai mare meticulozitate și perfecționări de aparatură, prin care azotul este fixat cu un exces de oxigen, realizându-se sub acțiunea scînteilor electrice oxizi de azot și rămînînd astfel liber eventualul element necunoscut. Pentru descărcări electrice în amestecul de azot și oxigen folosește bobina Ruhmkorff acționată de o baterie Grove, obținînd astfel scînteii electrice mult mai puternice și realizarea mai rapidă a oxidării azotului.

Rayleigh tot mai credea în existența unui azot de forma ozonului și avea să scrie mai tîrziu : „chimiștii cunoscuți, printre care enumerăm și pe celebrul Mendeleev, gîndesc că  $N_3$  ar fi un corp excepțional de stabil, dar cei mai mulți chimiști pe care i-am consultat sînt de părere că  $N_3$  ar fi exploziv sau în tot cazul absolut instabil. Este o chestiune pe care viitorul o va lămuri“. Viitorul a lămurit-o :  $N_3$  nu

există, iar exploziile care au avut loc mai târziu în industria lichefierii aerului s-au datorat prezenței ozonului lichid.

W. Ramsay alege o metodă chimică pentru descoperirea gazului care în experiența lui Cavendish rămânea necombinat cu azotul chiar și după descărcări electrice sau cum avea să scrie Rayleigh mai târziu : „metoda strălucită aplicată de Ramsay“. Ea constă în eliminarea azotului atmosferic cu ajutorul magneziului. Dar Ramsay face întâi o purificare foarte severă a aerului ce urma să fie folosit în experiență, eliminând vaporii de apă și  $\text{CO}_2$ . Oxigenul este apoi fixat pe cupru la cald, iar azotul rămas este trecut peste magneziu încălzit și reținut ca azotură de magneziu ( $\text{N}_2\text{Mg}_3$ ). Oxigenul se va fixa foarte ușor pe cuprul încălzit, dar azotul trebuia trecut de nenumărate ori peste magneziu — timp de zece zile. Ca să fie mai sigur, mai trece acest gaz și peste titan care este, de asemenea, un fixator de azot.

Pe măsură ce volumul gazului se micșora, densitatea lui creștea. După 10 zile, Ramsay a reușit să obțină  $100 \text{ cm}^3$  din acest nou gaz căruia determinându-i densitatea o găsește 19.086.

Se fac și cercetări spectrale. Lucrurile se clarifică. Apare spectrul unui element necunoscut.

Se împlinește un an de colaborare dintre Rayleigh și Ramsay și se apropie și Congresul Societății britanice de științe naturale, ce are loc la 13 august 1894, la Oxford. Cu această ocazie, Rayleigh și Ramsay prezintă o comunicare preliminară în legătură cu descoperirea noului element din aer sub titlul : „Ăsupra unui nou gaz din atmosferă“. Dar noul corp încă nici nu avea nume și la sugestia președintelui H. G. Madan este numit argon, care în limba greacă înseamnă „leneș“.

Argonul este studiat în continuare și pe baza teoriei cinetice a gazelor. Ramsay constată că gazul găsit este monoatomic și deci nu putea fi un corp compus.

Această descoperire a unui gaz în aer are un răsunător succes în cercurile științifice ale epocii. Dar, departe de a se fi terminat o activitate, succesul era de natură să stimuleze alte cercetări care aveau să ducă la descoperirea unei întregi familii de gaze rare.

Știrea descoperirii argonului îl găsește pe H. Helmholtz (1821—1894), unul din fondatorii principiului conservării energiei, paralizat, pe patul de moarte și se spune că, după ce i se citește această noutate, muribundul ar fi zis : „Eu am crezut întotdeauna că mai există ceva în plus în atmosferă”.

## HELIUL

Pentru 13 august 1868 se anunțase o eclipsă de Soare, care urma să fie totală în India. Eveniment important pentru astronomi. Unul dintre cei mai pasionați față de acest eveniment era astronomul francez Pierre I. C. Janssen (1824—1907), care mai fusese odată în Peru pentru determinarea ecuatorului magnetic și în Italia ca să studieze razele telurice în spectrul solar. Tot el stabilise observatorul astronomic de pe Mont Blanc. În dorința de a face observații deosebite, se duce în India, la Guntur, ca să urmărească eclipsa menționată. Înainte cu 8 ani (în 1860), Bunsen și Kirchhoff inventaseră spectroscopul, cu care descoperiseră, în 1860, cesiul și, în 1861, rubidiul, apoi W. Crookes, în același an, taliul, iar doi ani mai târziu (1863) F. Reich și T. Richter — indiul. Janssen dorea să facă cu ocazia acestei eclipse totale, de asemenea, cercetări spectrale asupra luminii solare. Analiza spectrală nu se putea face însă direct asupra Soarelui, din cauza luminii puternice, dar discul solar fiind complet acoperit în India cu ocazia eclipsei, cu spectroscopul se putea studia, în cele mai bune condiții, protuberanțele din cromosfera soarelui. După ce Janssen face observațiile astronomice și spectrale se întoarce în Franța și în comunicarea pe care o face Academiei de științe asupra eclipsei totale observate, menționează că a descoperit în spectru o linie galbenă intensă, D<sub>2</sub>, care nu coincide cu a sodiului și care nu putea fi reprodusă în laborator nici cu alte substanțe. Janssen nu s-a hazardat să meargă mai departe, dar J. N. Lockyer (1836—1920), astronom englez și directorul Observatorului de fizică solară (care studiase și el eclipsa de Soare — dar nu din India — făcând, de asemenea, un studiu amplu asupra

acestei eclipse) a observat și dînsul, în 20 octombrie 1868, într-o protuberanță solară, linia galbenă a lui Janssen și publică această constatare în 1869.

Interpretînd și rezultatele observațiilor lui Janssen, Lockyer conchide, în 1871, că linia galbenă ce apare în spectrul protuberanței arată că este vorba de un element chimic nou pe care îl numește heliu (de la cuvîntul grecesc *helios* care înseamnă Soare). Așadar, se spunea : „iată un element care nu se găsește pe Pămînt, dar este prezent în Soare”. Evident, lucrurile nu erau prea convingătoare și unii au criticat această afirmație. Oare la condițiile de temperatură din Soare, hidrogenul nu ar putea da această linie galbenă ? Lucrurile se vor lămuri definitiv numai atunci cînd heliul va fi găsit și pe Pămînt. Trec zece ani, cînd, în 1881, L. Palmieri găsește în spectrul produselor gazoase ale vulcanului Vezuviu linia galbenă a heliului. Așadar, acest gaz nou există și pe Pămînt. El este identificat deocamdată spectral, dar spectroscopul și-a făcut dovada exactității sale tuturor cercetătorilor care au știut să interpreteze corect rezultatele. Faptul că heliul se găsește și pe Pămînt (fie chiar în vulcani) a făcut pe cercetători să-l caute cu mai multe speranțe.

În anul 1895, Ramsay este informat de către mineralogul Mayers despre experiențele făcute de chimistul W. Hillebrand de la Biroul geologic al Statelor Unite. Hillebrand, atacînd minereuri de uraniu cu acid sulfuric concentrat la cald, constată că se degajă un gaz cu proprietăți asemănătoare azotului. El nu a făcut cercetări spectrale, iar în „Nota” ce a publicat-o a scris că „ar putea fi un gaz nou, dacă colegii săi nu glumesc”. Mayers îi sugerează lui Ramsay că ar putea fi argonul descoperit înainte cu un an de acesta.

Ramsay, prin asistentul său M. Matthews, cumpără cleveită (un mineral de uraniu) și tratînd-o cu acid sulfuric concentrat la cald constată degajarea gazului menționat de Hillebrand.

După ce reușește să izoleze cîțiva centimetri cubi, Ramsay îi face spectrul și spre marea lui surpriză găsește linia galbenă pe care o descoperise Janssen în Soare și pe baza căreia Lockyer numise noul gaz heliu.

Dacă pentru descoperirea argonului, Ramsay a lucrat cu Rayleigh doi ani, identificarea heliului a făcut-o în două



zile. Și era nevoie de această grabă căci, în același timp, doi chimiști suedezi din Uppsala, P. T. Clève (1840—1905) și studentul N. A. Langlet descoperă și ei în mod independent heliul din minerale azvîrlite de vulcani. Ramsay publicase însă deja această descoperire, cu 5 zile înainte.

Puțin timp după aceea, Hamilton P. Cade (1874—1943), descoperă prezența heliului în gazele naturale din Kansas.

## KRIPTONUL ȘI NEONUL

Așadar, în 1895 erau cunoscute două gaze inerte. Dar în această perioadă erau încă comentate descoperirile răsunătoare realizate cu cîțiva ani înainte pe baza previziunilor lui Mendeleev. Ramsay, care era un bun cunoscător al tabelului lui Mendeleev își dă seama că între heliu cu greutatea atomică 4 și argon cu greutatea aproape 40 trebuie să mai existe un element și studiind sistemul periodic i-a descris chiar proprietățile și greutatea atomică : 20,0945. După argon, de asemenea, ar trebui să mai fie încă două gaze cu proprietăți analoage, cu greutăți atomice 82 și 129.

În acest timp și-a luat ca asociat la lucrările de cercetări pe tînărul chimist Morris William Travers (1872—1961) care, la 21 de ani tocmai își terminase doctoratul și vine ca asistent la Ramsay, fiind mai tînăr ca acesta cu 20 de ani, dar bun specialist în realizarea de temperaturi joase.

Ramsay și Travers își îndreaptă cercetările spre minerale, ape minerale și meteoriți, dar nu obțin nici un rezultat. În 1898 se orientează din nou spre atmosferă, deși procentul de azot, oxigen, argon și  $\text{CO}_2$  reprezenta aproape 100%.

În acest timp se făcuseră progrese deosebite în domeniul lichefierii aerului : francezul L. P. Cailletet (1832—1913), elvețianul R. Pictet (1842—1929), lichefiaseră oxigenul, hidrogenul și azotul încă din 1877, iar C. Linde (1842—1934), în Germania și W. Hampson (1854—1926) în M. Britanie realizează mașini și mai perfecționate pentru acest scop.

Hampson îi trimite lui Ramsay unul din primele eșantioane de aer lichid : 100  $\text{cm}^3$ . Ramsay și Travers elimină

prin distilare fracționată aproape întreg azotul și oxigenul, iar pe cei câțiva centimetri cubi rămași îi supune analizei spectrale în care identifică argonul. Dar apărea încă un spectru nou, format din două linii, una galbenă și alta verde. Cu experiența ce o aveau și-au dat seama că nu este vorba nici de argon, nici de heliu, nici de hidrogen, ci este un gaz pe care l-au numit în aceeași seară kripton (în limba greacă înseamnă „ascuns”). Era în 30 mai 1893, după patru ani de cercetări.

Puțin înainte de această finalizare fericită, Ramsay, al cărui spectroscop nu părea să fie de o sensibilitate deosebită, trimisese o mostră lui Crookes (care, tot spectral, descoperise taliul în 1861) să-i confirme existența kriptonului, iar Crookes îi răspunde : „kriptonul este heliu“. Ramsay încă nu ajunsese la kripton.

Determinând densitatea și apoi masa atomică a kriptonului s-a constatat că este de aproximativ 85. În tabelul lui Mendeleev trebuia plasat între brom și rubidiu. Aceasta confirmă în mod evident că este vorba de o întreagă familie de gaze din aceeași familie a gazelor inerte. Dar elementul dintre He și Ar încă nu fusese descoperit ; el trebuia căutat într-o fracțiune mai volatilă din rezidul aerului lichid.

Astfel, Ramsay și Travers introduc argon în aer lichid și după ce-l lichefiază, îl și solidifică și apoi îl distilează cu extrem de mare precauție sub presiune redusă. Colectând primele porțiuni ce rezultă din evaporarea argonului, obțin o porțiune care, analizată la spectroscop, da un spectru nou, cu linii de un roșu aprins. Ei numesc noul gaz neon (după grecescul „noul“). Era în iunie 1898. Cu densitatea 10 și masa atomică 20, neonul este exact elementul ce trebuie plasat între He și Ar.

## XENONUL

Dintre gazele inerte erau deja descoperite heliul, neonul, argonul și kriptonul, dar tabelul lui Mendeleev arăta că mai trebuiau încă două pentru ca această familie, să fie completă.

Ramsay și Travers continuă cercetările, ajutați de chimistul și industriașul Ludwig Mond (1839—1900), care le pune la dispoziție o mașină de lichefiat aerul, cu ajutorul căreia reușesc să atingă temperatura de  $-253^{\circ}\text{C}$ . Astfel, ei au posibilitatea de a lichefia cantități mai mari de aer. Ei lichefiază argonul, îl fracționează metodic și după eliminarea kriptonului rămâneau întotdeauna câteva mici bule de un colorit albastru, care prezentau un spectru caracteristic: xenonul (după cuvântul grecesc „străinul”). Era în 12 iulie 1898.

Astfel, Ramsey și Travers au descoperit cel de-al 5-lea gaz inert, dar după ce prelucraseră 77,5 milioane de litri de aer atmosferic, obținând abia 300  $\text{cm}^3$  de xenon.

Toate aceste cinci gaze constituie o familie naturală de elemente, caracterizate prin molecule monoatomice, având spectre formate din linii foarte nete, și inerte din punct de vedere chimic, deci zerovalente. Ele se încadrează ca o grupă separată în tabelul lui Mendeleev, fiind plasate între metalele alcaline și halogeni.

#### BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ .

LORD RAYLEIGH. *L'Argon* (Discurs pronunțat la 5 aprilie 1895 în fața Societății regale de științe din Londra).

SIR WILLIAM RAMSAY. *La découverte de nouveaux gaz dans l'atmosphère* (Discurs pronunțat cu ocazia reuniunii Asociației franceze pentru progresul științei, la Clermond-Ferrand, în 1903).

MOUREU CH. *Les gaz rares*, (Conferință ținută în fața Societății chimice a Franței, la 20 mai 1911).

TRAVERS, M. W. *The discovery of rare gases*, Longmans Green, Co., New York, 1920.

### **XIII. DESCOPERIREA ELEMENTELOR CU RADIOACTIVITATE NATURALĂ**

Sfârșitul secolului trecut intră în istoria fizicii și chimiei prin descoperirea radioactivității. Această realizare a fost precedată de alte câteva descoperiri importante, care i-au facilitat apariția.

În 1859, J. Plücker (1801—1868), făcând descărcări electrice în gaze rarefiate descoperă radiațiile catodice care aveau să fie apoi studiate mai sistematic de W. Crookes în 1879. Acesta arată că :

- a) radiațiile catodice exercită presiuni mecanice ;
- b) unele minerale, după ce sînt expuse acestor radiații, devin fosforescente ;
- c) radiațiile catodice măresc temperatura corpurilor pe care cad și
- d) radiațiile catodice produc fenomene fizice și chimice.

Cîtiva ani mai tîrziu — în 1894 —, P. Lenard arată că radiațiile catodice pot traversa lame subțiri de metale, iar în 1895, J. Perrin stabilește că radiațiile catodice sînt încărcate cu sarcini electrice negative.

Peste nici doi ani — în 1897 —, E. Wiechant (în ianuarie) și J.J. Thomson (în aprilie) aveau să lanseze ipoteza că radiațiile catodice („materia radiantă a lui Crookes“) reprezintă, de fapt, un curent de particule încărcate cu sarcini electrice negative, pe care J.J. Thomson le numește „corpusele“ și care se formează prin ionizarea atomilor din tubul de vid.

Aceste „corpusele“ erau mai mici decît atomul de hidrogen și fiind încărcate negativ se acceptă denumirea sugerată de G.J. Stanley, încă din 1881, ca ele să fie numite electroni. Electronul avea să devină, după teoria lui J.J. Thomson din 1897, un constituent comun al tuturor

gazelor, iar mai tirziu al tuturor elementelor și astfel apare concluzia firească după care radiațiile catodice sînt formate dintr-un curent de electroni încărcăți negativ, care pornesc de la catod cu mare viteză.

Dar anii aceștia de la sfîrșitul secolului trecut s-au dovedit extrem de bogați și în alte descoperiri importante.

În 1895, fizicianul german C.W. Röntgen descoperă „razele X” care se produc atunci cînd radiațiile catodice izbesc un obiect solid.

Un an mai tirziu, în 1896, fizicianul francez A.H. Becquerel (1852—1908) descoperă radioactivitatea uraniului, fenomen ce avea să inflăcăreze imaginația tuturor oamenilor de știință și care va duce la rezultate spectaculoase în fizică. Ca urmare a cercetărilor intense care se făceau pentru a descoperi noi elemente radioactive, în anul 1897, Marie Curie la Paris și separat G.C. Schmidt (1865—1949) în Germania, la Mûnster, descoperă că și toriul este radioactiv. Apoi, soții Curie se angajează la cea mai dificilă activitate științifică a vieții lor : studierea pehlendei — mineralul în care Klaproth descoperise uraniul și din care ei aveau să descopere, în 1898, poloniul și radiul. Anul următor, 1899, Marie Curie împreună cu A. Debiérne și separat Giessel descoperă că și actiniul are proprietăți radioactive.

Astfel, sfîrșitul secolului al XIX-lea pune în fața fizicienilor tulburătorul fenomen al radioactivității, cu proprietăți care lăsau încă un vast teren cercetărilor. De pildă, se cunoștea fenomenul radioactivității, dar nu se știa ce este radioactivitatea. Pe drept cuvînt, oamenii de știință devin tot mai preocupați de lămurirea acestei probleme. Unde, în ce țară avea să se lămurească această mare necunoscută ? În Germania, unde se descoperise uraniul și razele X ? În Suedia, unde Berzelius descoperise toriul sau în Franța, unde Becquerel descoperise radioactivitatea, iar soții Curie poloniul și radiul ?

Pasul următor însă nu se va face în nici una din aceste țări „cu tradiție” în cercetările fenomenului de radioactivitate, ci în M. Britanie de fizicianul Rutherford. Tînărul Ernest Rutherford (1871—1937), născut în Noua Zeelandă vine și face studii la Universitatea din Cambridge. El



merge apoi pentru nouă ani în Canada ca profesor de fizică la Universitatea McGill și revine în Marea Britanie ca profesor de fizică la Manchester și apoi la Cambridge.

În anul 1903, deci la vârsta de 32 de ani, E. Rutherford stabilește că fenomenul radioactivității : 1) este spontan, 2) că este produs de un număr mai mare de elemente radioactive (uraniu, toriu, poloniu, radium), cât și de compuşii acestora, 3) nu este influențat de condițiile fizice sau chimice ale substanțelor radioactive. Aceste constatări reprezintă baza teoriei dezagregării atomilor elementelor radioactive. O altă problemă care trebuia încă elucidată era natura acestor radiații. Eforturile depuse în această direcție duc la rezultate surprinzătoare. Se constată că radiațiile radioactive sînt de trei feluri : alfa, beta și gamma. Ramsay și Soddy stabilesc că radiațiile alfa sînt formate din nuclee de heliu. J.J. Thomson și M. de Broglie dovedesc că radiațiile beta sînt formate din electroni negativi, iar Rutherford și Bragg arată că radiațiile gamma sînt de natură electromagnetică și au o mare putere de penetrație.

Aceste concepții noi asupra radiațiilor emise de atom aveau să schimbe fundamental și concepțiile despre structura atomului. În anul 1911, Rutherford lansează ipoteza că atomul este format din protoni și electroni, iar doi ani mai târziu (1913), Soddy, Thomson și, independent, Richard constată existența izotopilor. Tot în 1913, fizicianul danez N. Bohr lansează teoria modelului atomic pe baza teoriei cuantelor ce fusese emisă în 1900 de Max Planck.

Anul 1913 avea să aducă încă o descoperire importantă. Un tânăr fizician englez, în vîrstă de 26 de ani, H. Moseley (1887—1915), stabilește legea numărului atomic cu ajutorul căreia se putea preciza numărul de elemente chimice ce puteau să existe în sistemul periodic al lui Mendeleev.

Două descoperiri răsunătoare în studiul fenomenelor radioactive marchează anul 1919. F.W. Aston (1877—1945), fizician englez, inventează spectrograful de masă cu care se pot stabili izotopii elementelor chimice, iar E. Rutherford, prin bombardarea azotului cu radiații alfa (nuclee de heliu) obține oxigen, reușind să realizeze astfel cea mai spectaculoasă reacție : a transmutării elementelor chimice.

Este una din reacțiile care arată că ceea ce, secole de-a rândul, mii de alchimişti au căutat zadarnic — transmutarea elementelor — era totuşi posibilă.

Anul 1932 aduce şi el două descoperiri de importanţă deosebită. Fizicianul englez J. Chadwick (1891—1974) descoperă neutronul, iar fizicianul american C.D. Anderson, primul american cu o descoperire importantă în acest sector al ştiinţei, pozitronul.

Peste alţi doi ani, soţii Frédéric Joliot-Curie (1900—1958) şi Irène Joliot-Curie (1897—1956), bombardind aluminiiu cu atomi de heliu, obţin siliciu şi neutroni şi descoperă astfel fenomenul radioactivităţii artificiale.

Anul 1935 a deschis oamenilor de ştiinţă posibilitatea de a produce elemente chimice pe cale artificială. fapt care a dus la o creştere fără precedent a laboratoarelor de cercetare.

## URANIUL

Întimplător, lângă Neapole, cu ocazia unor săpături s-au găsit câteva fragmente de sticlă colorată în verde, care provenea din anul 79 e.n. Analizate de R.T. Günther de la Universitatea din Oxford se constată că sticla conţinea oxizi de uraniu şi era, poate, prima sticlă cu astfel de conţinut.

În anul 1739, la Berlin chimistul M. H. Klaproth se apucă să analizeze mineralul pehblendă despre care se credea că conţine zinc, fier şi wolfram şi care avea să ducă la descoperirea uraniului, iar mai târziu a radioactivităţii, a poloniului, radiului şi apoi la o adevărată revoluţie în chimie, şi în ştiinţă în general.

Numele pehblendă provine de la pitch-blenda, adică galena falsă.

Klaproth, după diferite încercări, tratează pehblendă cu acid azotic, apoi neutralizează cu potasă şi obţine un precipitat galben. Îşi dă seama că trebuie să fie vorba de un element nou pe care se şi grăbeşte să-l numească uraniu, în cinstea lui Herschel, care, în 1781, descoperise planeta Uranus.



Evident, continuă experiențele și aplică metoda lui Hjelm — de la prepararea molibdenului —, încălzind produsul galben într-un creuzet cu cărbune (provenit din arderea unui ulei) și, într-adevăr, obține o pulbere albă-gri cu luciu metalic. Klaproth este convins că a izolat metalul uraniu. Așa au crezut pe atunci toți chimiștii epocii, credință care a dăinuit încă o jumătate de secol. În realitate era un oxid al uraniului ( $\text{UO}_2$ ).

În anul 1832, chimistul suedez J.H. Arfvedson, un elev al lui Berzelius, care în 1817 descoperise litiul, reduce precipitatul galben din pehblendă nu cu cărbune ca germanul Klaproth, ci cu hidrogen. Obține o pudră brună care, de astă dată, îl convinge că este metal curat, dar care, în realitate, era un alt oxid inferior al uraniului ( $\text{UO}_2$ ).

Mai trec câțiva ani și, în 1841, chimistul francez E. Peligot (1811—1890) presupune că nici uraniul lui Klaproth, nici al lui Arfvedson nu era metalul propriu-zis. Dar dacă acesta nu se putea obține nici prin tratare cu cărbune și

niei cu hidrogen, trebuia folosită o altă metodă de reducere. Transformă acel produs al lui Arfvedson ( $\text{UO}_2$ ) în clorură de uraniu pe care o tratează cu potasiu metalic într-un creuzet de platină acoperit. Reacția schematizată era :



Așadar, în 1856, Peligot obține pentru prima dată uraniul sub formă metalică. Dar atunci, cine este descoperitorul uraniului ? În toate cărțile este indicat Klaproth, care descoperise, de fapt, unul din oxizii săi. În realitate, abia Peligot a reușit să-l obțină necombinat și deci el ar trebui considerat ca fiind adevăratul descoperitor al uraniului.

D.I. Mendeleev introduce, în 1872, și uraniul în celebrul său tabel, unde este elementul chimic cu numărul atomic 92, și pentru multă vreme ultimul și cel mai greu dintre toate elementele.

C.W. Röntgen (în 1895) a constatat că sub acțiunea razelor X sărurile de uraniu devin fluorescente. Un an mai târziu, Henri Becquerel descoperă că sărurile de uraniu și chiar uraniul metalic impresionează plăcile fotografice, chiar când acestea sînt învelite în hîrtie neagră, experiență care, de fapt, a dus la descoperirea radioactivității.

După ce, în 1898, Pierre și Marie Curie descoperă în mineralul de uraniu (peblendă) alte două elemente, poloniul și radiul, mult mai puternic radioactive decît uraniul, acesta trece pe plan secundar multă vreme.

În 1939, prin lucrările lui Otto Hahn și F. Strassman se realizează fisiunea nucleară, care avea să ducă în cîțiva ani la realizarea bombei atomice, această infernală armă de distrugere bazată pe izotopul de uraniu 235, care se găsește în proporție de numai 0,7% în cel cu număr atomic 238. Separarea U 235 de U 238 este extrem de dificilă. Uraniul este trecut sub acțiunea fluorului în combinații gazoase, hexafluoruri, care în funcție de izotopul cu care s-au format au densități diferite și se separă prin difuziune gazoasă.

De fapt, uraniul mai are și un al treilea izotop, U 234, dar care reprezintă circa 0,01% din U 238.

Uraniul și-a ocupat deja un loc important în tehnică : energia atomică servește azi la producerea de energie elec-



trică, iar reactoarele nucleare de fisiune propulsează cu succes submarine și alte nave maritime.

În 1929, A. Pereira-Forjas dovedește prezența uraniului în apele minerale din Cambres (Portugalia).

În ceea ce privește răspîndirea uraniului pe suprafața pămîntului, ea este aproape cît a cuprului, de două ori cît cea a zincului și de patru ori cît cea a plumbului.

În prezent, producția de uraniu este aproximativ 380 000 t/an (calculată în oxid) și principalele țări producătoare sînt : S.U.A., Canada și Africa de Sud.

Nu este lipsit de interes să menționăm că 1 t pehblendă dă 75 kg  $U_3O_8 \rightarrow 65$  kg U 238  $\rightarrow 450$  g U 235.

Dar cele 450 g de U 235 au o putere de explozie egală cu 900 t de trinitrotoluen.

## TORIUL

În anul 1818, J. Berzelius analiza un mineral din Falun, localitate din Suedia de care ne-am mai ocupat, și după mai multe analize își dă seama că acesta conține un „pămînt nou“. El și numește acest mineral torit, iar noul element toriu. Ambele nume provin de la Thor, zeul războiului în mitologia scandinavă. Noul metal nu este însă izolat.

Peste 10 ani, în 1828, pastorul H.M. T. Esmark (1801—1882) descoperă în Norvegia, lângă Brevig, un mineral despre care credea că conține tantal. Ajuns în mîinile lui Berzelius, acesta analizîndu-l reușește să izoleze un component asemănător cu toritul și din acest motiv îl numește torianit, deși Esmark propune numele berzelit, în cinstea lui Berzelius. Avea să se lămurească faptul că toritul este un silicat de toriu ( $ThSiO_4$ ) impurificat cu alte combinații, iar torianitul este un oxid de toriu,  $ThO_2$ , uneori amestecat cu oxid de uraniu (în acest caz se numește uranotorianit).

În anul 1882, J.F. Bahr credea că a descoperit în mineralul ortit un element nou pe care-l numește „vasium“, dar care, mai tîrziu, avea să se dovedească a fi tot toriu.

După doi ani, în 1884, Auer V. Welsbach descoperă proprietatea bioxidului de toriu ca în amestec cu 1% oxid de ceriu să producă, la incandescență, o lumină orbitoare





JÖNS JACOB  
BERZELIUS

și folosește această calitate la fabricarea unor site pentru lămpi care, la timpul său, au avut un succes deosebit. Odată cu extinderea folosirii curentului electric la iluminat, aceste site și-au pierdut importanța. Mai târziu, toriul a fost folosit ca adaus la filamentele de wolfram în becurile electrice și la tuburile de radio, căci măresc emisiunile de electroni și durata de funcționare a filamentului.

Înainte de sfârșitul secolului trecut — în 1898 —, după descoperirea radioactivității, Marie Curie și, independent, G. Schmidt constată că și toriul are proprietăți radioactive.

Obținerea toriului pur (chiar foarte pur) se face prin electroliza fluorurii de toriu într-o baie de clorură de sodiu și clorură de potasiu topite. Se lucrează la  $800^{\circ}\text{C}$  în creuzet de grafit, care formează anodul, în vreme ce catodul este zincul topit. Toriul se acumulează la catod unde cu zincul formează un aliaj toriu-zinc, care apoi se separă prin distilare în vid la  $1\,000^{\circ}\text{C}$ .

Descoperirea reacției de fisiune nucleară a uraniului a extins cercetările și asupra altor metale printre care

evident, și asupra toriului. John D. Cockroft arată probabilă reacția toriu-uraniu. Într-adevăr, ea a fost realizată după următoarea schemă :



Așadar, de la toriu se poate ajunge la uraniu fisibil, căci U 233 artificial acționează ca și U 235 în producerea de energie atomică.

Această reacție importantă a îndreptat cercetările geologice spre găsirea de noi minerale cu toriu. Într-adevăr, sub formă de bioxid de toriu s-a găsit toriu și în alte minereuri cum sînt monazitul, ortitul, euxenitul etc. Dintre acestea, cel mai important este monazitul și mai ales nisipurile monazitice, care sînt destul de răspîndite în special în India, Brazilia, Australia, Madagascar. Ele conțin pe lângă ceriu, titan, fier (toate sub formă de oxizi) și 4—30% (uneori chiar 120%) bioxid de toriu. Monazita este atacată întii cu acid sulfuric, care transformă metalele din fosfați în sulfăți din care, sub acțiunea hidroxidului de sodiu, se obține toriul sub formă de hidroxid  $\text{Th}(\text{OH})_4$ . De la acesta se trece fie la fluorura corespunzătoare care se supune electrolizei, fie la  $\text{ThO}_2$ , care tratat cu calciu metallic eliberează toriul.



Halogenura de toriu și în special tetraclorura este și ea redusă cu sodiu metallic la toriu după reacția :



Este evident că toriul devenit sursă de material fisibil a amplificat cercetările în legătură cu acest metal și cu compuşii săi. El este de trei ori mai răspîndit în natură decît uraniul.

Toriul este utilizat și drept catalizator în unele reacții chimice, iar aliajele sale cu magneziul (2—30% Th) conferă o bună ductilitate și o stabilitate excepțională la tratamente termice. Aliajele cu magneziu sînt întrebuintate, în special, în aviație. Produsele refractare care conțin și toriu se pot folosi pînă la temperaturi de 2 300°C.

Descoperirea toriului și apoi obținerea lui sub formă pură, cît și cunoașterea exactă a proprietăților sale a dat

unele probleme în legătură cu clasificarea sa în tabelul lui Mendeleev.

Până să-și ocupe locul adevărat, la început a fost plasat în grupa a IV-a, împreună cu titanul și zirconiu, căci cu compușii chimici ai acestora prezintă asemănări clare. Apoi toriul a fost mutat în grupa a III-a a actinidelor pe baza proprietăților sale de radioactivitate, a structurii straturilor de electroni, precum și ca să fie în vecinătatea pământurilor rare și în special de ceriu (tetravalent), cu care prezintă asemănări.

## POLONIUL

Descoperirea radioactivității uraniului (și a fenomenului de radioactivitate) de către Becquerel în 1896 și apoi un an mai târziu a radioactivității toriului deschid orizonturi noi științelor fizico-chimice și, evident, noi domenii de cercetare.

Dintre oamenii de știință care se pasionează pentru cercetări în acest nou domeniu al științei, primii sînt P. Curie și soția sa Marie Sklodowska (căsătorii în 1895) care lucrau în același institut cu H. Becquerel.

Pierre Curie descoperise pînă atunci piezoelectricitatea (electricitatea ce ia naștere prin presiunea exercitată asupra cristalelor de cuarț), domeniu în care erau antrenați și E.A. Demarcay și G. Urbain. Pehblendă din care Klaproth descoperise uraniul, în 1789 (de fapt, oxidul de uraniu), iar Becquerel, un secol mai târziu, radioactivitatea, devine obiect de cercetare asiduă a tinerei chimiste.

Ea constată că după ce din pehblendă se extrage uraniul, radioactivitatea materiei ce rămînea era de 4—5 ori mai puternică decît a sărurilor de uraniu extrase. Conchide, împreună cu soțul ei că în mineral mai există un element nou, mai puternic radioactiv decît uraniul.

Pehblendă se extrăgea atunci numai din Boemia, teritoriu care aparținea Imperiului austro-ungar. Soții Curie intervin, prin Academia de științe din Viena, pe lângă guvernul austriac și astfel li se pun la dispoziție, la preț moderat, 2 000 kg reziduuri de pehblendă.

Și tinăra Marie Curie, în vîrstă de 31 ani, cu un copil de numai un an (care avea să fie Irène Joliot Curie), con-

tinuă zi de zi experiențe asupra pehblendei. Sute de probe sînt analizate, chimic și cu electrometrul și, în sfîrșit, la mijlocul anului 1898, după separarea bismutului, descoperă noul element, pe care în cinstea țării sale de origine îl numește poloniu.

Împreună cu soțul ei, care a ajutat-o tot timpul, publică la 18.VII.1898 descoperirea sub titlul : „Asupra unei substanțe noi radioactive conținută în pehblendă”. (Compt. rend., 127, 175—8).

În 1902, Willy Marckwald din Berlin obține din bismutul provenit din pehblendă un nou element pe care-l numește radiotoriu și care avea să se constate că este, de fapt tot poloniul descoperit de soții Curie.

## RADIUL

Experiențele cu pehblenda continuau. Soții Curie ajutați de M.G. Bemont, după ce separă clorura de bariu rezultată din prelucrarea mineralului pehblendă, constată că fracțiunea cea mai greu solubilă era cea mai radioactivă. Ei trimit amicului lor M. Demarcay o probă de clorură de bariu radioactivă pentru a fi analizată spectral. Acesta descoperă o linie spectrală nouă în regiunea ultravioletă și alte linii cu ajutorul cărora poate să conchidă existența unui alt element nou.

Soții Curie caută să separe, din clorura de bariu, clorura noului element. Fac peste 4 500 de experiențe și obțin o sare albă care strălucea puternic la întuneric.

Emoția a fost desigur cel puțin la fel de puternică cu aceea pe care a avut-o H. Brand, care în 1669 descoperise fosforul și care el era luminescent la întuneric. Cum se află de această descoperire, oamenii de știință din Paris merg la modesta locuință a soților Curie să vadă noul element. Să vadă, mai bine zis, lumina pe care o emitea noul element la întuneric, căci fracțiunile de miligram ce existau și încă sub formă de clorură de radium nu puteau fi văzute. Primii dintre vizitatori, așa cum arată G. Urbain, au fost Langevin, Perrin, Debierne, Cotton și Sagnac. Descoperirea este publicată de soții Curie la 26.XII.1898 sub

titlul : „Asupra unei noi substanțe puternic radioactive conținută în pehblendă” (Comp. rend., 127, 145—7).

Era totodată ocazia să se vadă în ce condiții modeste, chiar umilitoare, au lucrat ani întregi soții Curie. O magazie improvizată în laborator. Astăzi cercetătorii au la dispoziție condiții de lucru deosebite și aparatură atât de perfecționată încît cu greu își mai pot imagina cum astfel de descoperiri epocale s-au putut face în condiții atât de modeste. Cînd Mariei Curie i se oferea Legiunea de onoare, cea mai mare decorație franceză, ea dorește ca în locul ei să i se amenajeze laboratorul.

Se descoperise deci noul element, radiul, dar el nu era încă izolat sub formă elementară, ci era o combinație a lui : clorura de radium ( $\text{RaCl}_2$ ). Mai trebuia să treacă mai bine de un deceniu pînă să se obțină radiul metalic. Această separare are loc abia în anul 1910 și a fost realizată tot de Marie Curie, ajutată de A. Debierne. Separarea s-a putut face prin electroliza unei soluții ce conținea 0,1 g clorură de radium, folosind catod de mercur, cu care se face un amalgam. Mercurul este apoi îndepărtat prin distilare în curent de hidrogen la o temperatură sub  $700^\circ\text{C}$ , căci peste această temperatură se volatilizează și radiul.

În minerale, radiul se găsește în cantități extrem de mici. Din 1 000 t de mineral de la Joachimsthal se puteau extrage prin operațiuni extrem de anevoioase abia 2—3 mg radium, fapt ce explica de ce în întreaga lume și astăzi sînt numai cîteva grame de radium (și arată și de ce radiul este mult mai scump decît diamantul).

Minele de la Joachimsthal (îngă Karlsbad) funcționau din anul 1512. Din pehblendă scoasă la suprafață se extrăgea întîi argint, apoi bismut și cobalt și în final uraniul. Din reziduurile rămase, soții Curie au descoperit radiul.

În anul 1913 se descoperise pehblendă în Katanga (Zairul de astăzi), din care se extrăgea în special cupru. Conținea, evident, și radium. Tot în goană după acest metal, de care se legau atunci speranțe deosebit de mari nu numai pentru studii de laborator, dar mai ales pentru tratamente medicale, se descoperă astfel de minerale complexe, cunoscute sub numele de pehblendă, în 1922 în



Statele Unite ale Americii, iar în 1930 în Canada, în apropierea Marilor Lacuri de la sudul Cercului polar.

În anul 1904, B.B. Boltwood, H.N. McCoy și R.J. Strutt dovedesc independent că radiul se produce prin transmiterea uraniului.

## RADONUL

În anul 1898, W. Ramsay și M. W. Travers descopereau trei gaze rare : neon, kripton și xenon. Împreună cu celelalte două, heliu și argon, ce fuseseră descoperite înainte, erau cunoscute deci cinci. În același an, 1898, soții Curie descopereau cele două elemente radioactive, poloniul și radiul. Dar soții Curie, studiind emisiunile radioactive ale compuşilor radiului constată că în contact cu aerul, acesta devine și el radioactiv (emanație).

Explicația nu era ușor de găsit. E. Rutherford arată că în vreme ce radiațiile beta și gamma emise de radiu pot străbate diverse paravane, radiațiile alfa se comportau ca un gaz. Dar pentru a face experiențe, cantitativ radiul era încă extrem de puțin : în întreaga lume existau doar câteva fracțiuni de gram. E. Ramsay, împreună cu Soddy, lucrează la această problemă, avînd la dispoziție o cantitate de numai 50 mg bromură de radiu și  $1/10 \text{ mm}^3$  de emanație. Ulterior, Academia imperială din Viena cedează lui Ramsay  $1/2 \text{ g}$  bromură de radiu. Aceste cantități extrem de mici i-au obligat pe cei doi oameni de știință să-și construiască o balanță, avînd impresionanta sensibilitate de 4 miliardimi de gram. Încercînd să facă analiza spectrală a emanației, ei nu reușesc. Au putut însă să arate că seamănă cu argonul și că nu se combină cu alte elemente.

Marie Curie constată, împreună cu M. Schmidt, că și un alt metal, ioriul, emite radiații, dar într-un grad mai mic. În 1899, A. Debierne descoperă într-un mineral de peblendă încă un metal radioactiv, actiniul, care și el emite radiații și o emanație, numită actinon. Dar ce este această emanație ?

Principala greutate a analizei acestui gaz constă în faptul că trebuia făcută cu o rapiditate deosebită, căci

timpul de înjumătățire al emanației (din toriu) era de câteva minute, iar cea provenită din radiu, pe lângă faptul că era foarte puțină, avea și ea o viață de numai 3,8 zile.

Emanația se descompune rapid, eliminând radiații alfa, dar un tub cu emanație lăsat nedeșfăcut mai multe zile și introdus într-un spectroscop, spre marea surprindere a experimentatorilor, arată spectrul binecunoscut al heliului. Reacția, care avea să fie explicată mai târziu, este următoarea :



Ramsay și Soddy observă că atât radiul, cât și emanația dau în final heliu. Debierne constată că și actiniul dă heliu, iar Soddy face dovada că și toriul și uraniul dau acest gaz inert.

În anul 1900, F. E. Dorn reușește să identifice și să izoleze emanația radiului, iar trei ani mai târziu (1903), Ramsay și Soddy arată că heliul este un produs de dezintegrare radioactivă, lămurind astfel prezența acestui element și în mineralele de uraniu.

Încă în 1902, E. Rutherford, care atunci era profesor în Canada, făcea experiențe împreună cu Harriet Brooks (1876—1933) asupra puterii de penetrație a radiațiilor alfa rezultate din diferite surse și încearcă să determine densitatea emanației prin metoda difuziunii.

Experiențe făcute mai târziu arată că temperaturile ridicate sau scăzute nu influențează transformarea radiului în emanație.

Ramsay împreună cu Whitlan Gray, în 1910, fac un mare pas înainte, reușind să determine densitatea emanației. Ei arată că este cel mai greu gaz și că este un membru al familiei argonului, deci al gazelor rare. În 1923, Comitetul Internațional pentru elementele chimice da noului element gazos numele de radon (Rn), care arată astfel și originea sa din radiu.

Radonul, a cărui existență W. Ramsay o prevăzuse, avea să fie ultimul din grupa gazelor rare.

Radonul se găsește și în atmosferă, dar în cantități extrem de mici. În întreaga atmosferă, de miliarde de tone de aer, cantitatea totală de radon este de circa 2 kg. Perioada de înjumătățire a radonului este de 4 zile deci în

acest interval scurt de timp un nucleu de radon din două se distruge. El emite helioni și o radiație gamma.

Radonul se găsește și în structurile subterane de unde este eliberat înainte de producerea cutremurelor de pământ. Pe această bază se fac detectoare pentru a cunoaște din vreme pericolul.

Ramsay, pasionat și de cercetări în domeniul radioactivității este iradiat — ca și Marie Curie — și moare în anul 1916, în vîrstă de 64 de ani, cu trei înaintea lui Rayleigh, care era mai în vîrstă decît dînsul cu 10 ani.

## ACTINIUL

În anul 1899, André Debierne (1874—1949), tînăr chimist francez în vîrstă de 25 de ani, funcționa ca preparator la Charles Friedel și era prieten al familiei Curie. Lucrînd cu pămînturi rare, el reușește să obțină un element radioactiv pe care-l numește actiniu. În 1902, chimistul german F. O. Giessel se ocupa de separarea lantanului de ceriu și descoperă și el un element nou pe care-l numește *emanu*. Se constată însă că emanuul era de fapt tot actiniul lui Debierne. O jumătate de secol acest element rămase însă o curiozitate de laborator, cînd, în 1949, s-a constatat că actiniul este de 150 ori mai radioactiv decît radiul și, în plus, el este o importantă sursă de neutroni.

În 1906, Otto Hahn anunță că a descoperit radioactiniul, între actiniu și actiniu X. Acesta, asigură Hahn, dă și o emanație gazoasă pe care o numește actinon (care este asemănătoare cu gazul numit radon), ce fusese descoperită în 1900 de A. Debierne și, independent, de F. Giessel.

B. B. Boltwood, în 1900, arată că între uraniu, radu și actiniu există o relație genetică.

## PROTACTINIUL

Elementele radioactive sînt tot mai mult studiate. Astfel F. Soddy, A. S. Russel și K. Fajans, în mod independent, prevăd existența unui element nou din seria ra-

diului, pentru a ocupa căsuța a 5-a, liberă, din tabelul lui Mendeleev, din grupa a X-a, de sub tantal.

Intr-adevăr, în 1917, tot independent, Otto Hahn cu Lise Meitner, K. Fajans cu F. Soddy, John A. Cranston cu A. Fleck descoperă elementul protactiniu.

O. Hahn și L. Meitner au pornit de la tratarea resturilor de pehblendă (după ce se îndepărtează radiu) cu acid azotic concentrat, la cald. Se elimină apoi și silicea insolubilă și din filtrat se separă elementul numit la început protoactiniu, care apoi a fost prescurtat la protactiniu. Asemănarea dintre tantal și protactiniu este extrem de mare și separarea lor se face pe baza faptului că protactiniul este radioactiv, iar tantalul nu.

În 1918 Soddy și J. A. Cranston conchid că protactiniul trebuie plasat în căsuța de sub tantal și că el este elementul 91 din sistemul periodic al elementelor, deci pe linie orizontală între toriu și uraniu.

În anul 1927, D. Grosse reușește să obțină două miligrame dintr-o substanță albă care analizată s-a constatat a fi pentoxid de protactiniu ( $\text{Pa}_2\text{O}_5$ ). Mai târziu, Grosse cu M. G. Agruss, prelucrând reziduuri de radiu provenite de la Joachimsthal din Cehoslovacia obține protactiniu după lucrări extrem de anevoioase. După ce rezultă pentoxidul de protactiniu, el este transformat în pentaiodură de protactiniu și apoi se separă metalul de halogen în vid extrem de avansat, pe un filament de wolfram încălzit, după reacția :



Tot D. Grosse obține și compusul extrem de interesant  $\text{K}_2\text{PaF}_7$ .

Protactiniul a fost considerat la început ca un izotop al uraniului Z și al uraniului  $\text{X}_2$ . Se constată apoi că toate acestea sînt identice ca proprietăți fizice și chimice cu eka-tantalul prezis încă de Mendeleev. Protactiniul este ultimul din subgrupa vanadiu, niobiu, tantal, protactiniu.

Protactiniu este, de fapt, strămoșul actiniului, de aci și denumirea sa.

## XIV. ELEMENTE DESCOPERITE PE CALE ARTIFICIALĂ

### a) ELEMENTE PÂNĂ LA URANIU

#### 1. TEHNETIUL ( $^{99}_{43}\text{Te}$ )

La începutul anului 1937, din cele 92 de elemente chimice cuprinse în tabelul lui Mendeleev, patru erau încă necunoscute. Este vorba de elementele cu numerele atomice 43, 61, 85 și 87. Existența elementelor 43 și 75 era prevăzută încă de la sfârșitul secolului trecut, iar prin descoperirea legii lui Moseley, în 1914, s-a putut stabili cu certitudine existența acestor elemente.

Într-adevăr, încă în anul 1925, în concentratele de molibden și wolfram, studiate cu ajutorul spectrelor de raze X s-a putut determina existența elementului 75 (reniul), care a fost apoi izolat de W. Noddak și Ida Tache. Tot atunci s-a apreciat existența elementului 43, care fusese numit masuriu. Dar în vreme ce izolarea reniului s-a realizat relativ ușor, a masuriului prezenta dificultăți deosebite.

În anul 1934, Mattauich, pe baza unor cercetări extrem de subtile, pune la îndoială existența pe pământ a elementului 43 și, într-adevăr, masuriul este scos de pe linia elementelor chimice cunoscute, deoarece nu putea exista un izotop stabil al acestuia.

Dar, în 1932, americanul E.O. Lawrence (1901—1958) inventase ciclotronul, acest puternic aparat de bombardare cu energii nesperat de mari a diferitelor elemente sau particule. În acest timp se dezvoltă și tehnici speciale pentru identificarea chiar a urmelor unui element. În anul 1936, E.O. Lawrence trimite în Italia, la Palermo, lui E. Segré (n. 1905) și C. Perrier o probă de molibden care a fost bombardată timp de mai multe luni în ciclotron, cu deuteroni. Mostra prezenta o puternică radioactivitate.

Oamenii de știință italieni analizează mostra primită din S.U.A. și constată că radioactivitatea nu se datora



molibdenului și nici elementelor care-l însoțesc, niobiu și zirconiu. Provenea, oare, din cauza reniului sau manganului, care și ele erau prezente în cantități extrem de mici? Ei caută să le separe pe acestea din urmă prin volatilizare în curent de acid clorhidric. După analize și studii, E. Segré conchide că este vorba de elementul 43, din care obține și o cantitate infimă de  $10^{-10}$  g. Tot Segré, în 1940, ajutat de asistenta sa C.S. Wu găsește elementul 43 ca produs de fisiune al uraniului.

În anul 1947, C. Perrier și E. Segré publica în revista „Nature” (nr. 8—10) articolul „Technetium, element of atomic number 43”. Numele este dat după cuvîntul grecesc „technos”, care înseamnă „artificial”, fiind primul element realizat pe cale artificială.

Mai târziu s-a obținut tehnetiul și prin bombardarea niobiului cu ioni de heliu și apoi — cum s-a menționat deja — și prin fisiunea uraniului.

Tehnetiul este foarte asemănător cu reniul și magneziul, iar proprietățile corespundeau cu previziunile lui Mendeleev.

Dintre combinațiile interesante ale acestui element s-a putut realiza  $\text{Te}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{TeO}_4$ , deci toate asemănătoare cu cele ale manganului. S-au determinat 17 izotopi ai acestui element, cel mai stabil fiind tehnetiul-99, cu o perioadă de 910 000 de ani.

În anul 1949, noul element este trecut definitiv pe lista elementelor chimice și în curînd apare și o importantă utilizare a sa, ca semiconductor de înaltă performanță.

## FRANCIUL ( $^{223}_{87}\text{Fr}$ )

Este ultimul din seria metalelor alcaline din tabelul lui Mendeleev. Descoperirea acestui element, cu număr atomic 87 a fost și ea controversată.

În anul 1929, Allison și Murphy folosesc metoda de analiză magneto-optică și în 1930 anunță descoperirea noului element pe care-l numesc virginu, în cinstea statului Virginia (din S.U.A.) locul de naștere al lui Allison. În octombrie 1931, alți doi cercetători, Papish și Weiner, sînt

convinși că fac pe cale spectrală, dovada „clară” a descoperirii elementului 87.

În anul 1939, chimista franceză Marguerite Percy reia cercetările pe altă bază. Constată că actiniul, element radioactiv descoperit încă în 1899, de A. Debierne, suferă în afară de dezintegrarea beta și o dezintegrare alfa, în cantitate mult mai mică și urmare acestei ultime dezintegrări ia naștere elementul 87 (actiniu K). Îl numește franciu, în cinstea Franței, patria sa.

Descoperirea este omologată și franciul devine ultimul și cel mai greu element din seria metalelor alcaline (gr. at. 223).

### ASTATINIUL (85 At)

Tabelul lui Mendeleev arăta și prezența unui element chimic din familia halogenilor, plasat după iod, eka-iodul, deci ultimul din această grupă — cel cu număr atomic 85.

În anul 1931, americanii E. Allison, F.E.J. Murphy, E.R. Bishop și A.L. Summer anunțau prezența elementului 85 în unele substanțe. Cum toți acești cercetători erau din cadrul Institutului Politehnic din Alabama, ei numesc noul element „alabama” în cinstea statului cu același nume. Era însă prea devreme. Datele diferite prezentate de acești descoperitori nu puteau arăta proprietățile de bază ale elementului 85.

În anul 1940, un alt grup de cercetători americani, D.R. Corson, K.R. Mac Kenzie și E. Segré de la Universitatea din California, bombardind bismutul cu particule alfa obțin elementul 85, care arată și proprietăți metalice. Începutul celui de-al doilea război mondial oprește aceste cercetări pînă după terminarea lui. În 1947, cercetările sînt reluate și finalizate constatîndu-se existența reală a elementului 85. Descoperitorii numesc noul element astatiniu, nume provenit după grecescul „instabil”.

Ulterior se constată că acest element apare și în natură, în transformările radioactive din seria radiu și toriu sau actiniu, însă prin dezintegrare beta. S-au obținut astfel primii trei izotopi cu numerele 218, 216 și 215, iar din seria neptuniu (prin dezagregare) izotopul 217, care însă nu se găsește în natură.

Într-adevăr, astatiniul arată mare asemănare cu iodul. Se dizolvă în unii solvenți organici și el se acumulează, ca și iodul, în glanda tiroidă a animalelor.

## PROMETIUL ( $^{147}_{61}\text{Pm}$ )

Încă din anul 1902 se bănuia că în grupa pământurilor rare, între neodim și samariu, există încă un element chimic. Moseley, în anul 1914, pe baza legii descoperită de el, a numărului atomic, stabilește definitiv că acest element există în mod sigur și că are numărul atomic 61.

În iunie 1926, chimistul american B.S. Hopkins (1873—1952) și J.A. Harris, lucrând cu nisipuri monazitice erau convinși că au descoperit elementul 61 în ultima fracțiune de la reziduurile de neodim și samariu, supusă spectrului de raze X. Cum cei doi cercetători erau din cadrul Universității din Illinois, numesc noul element „illiniu” după numele statului american Illinois.

Dar după anunțarea acestei descoperiri, cercetătorii italieni L. Rolla și L. Fernandes de la Universitatea din Florența arată, în noiembrie 1926, că ei încă din 1924 au depus în plic închis și sigilat la Academia dei Lincei o *notă* cu rezultatele preliminare descoperirii elementului 61, pe care-l și numiseră florențiu în cinstea orașului Florența. Este evident că apar polemici în diferite reviste de specialitate în legătură cu prioritatea acestei descoperiri. Dar era oare descoperirea sigură a noului element 61 ?

Tot în anul 1926, James și Fogg, pe baza unor cercetări subtile cu raze X, stabilesc existența „sigură” a elementului 61, dar izolarea noului element nu se putea face sub nici o formă.

În anul 1938, Pool, Kurbatov și Quill bombardind în ciclotron praseodim și neodim constată apariția unei radioactivități artificiale pe care o atribuie unui izotop al elementului 61. Ei propun ca numele noului element să fie ciclونیu, deoarece cercetările făcute pentru descoperirea lui se făcuseră în ciclotron. Totuși, izolarea noului element încă nu s-a putut face.

Peste câțiva ani, în 1945, J.A. Marinsky și L.E. Glendenon ajutați de C.D. Coryell anunță că între produsele

rezultate la fisiunea uraniului au descoperit doi izotopi ai mult căutatului element 61. Aceiași cercetători, după alți doi ani de muncă (în 1947) reușesc să izoleze câteva miligrame din acest element, atât de greu de separat. Din cauza dificultăților întâmpinate la descoperirea acestui element, descoperitorii îi propun numele prometheum după numele lui Prometeu, personajul mitologic care a furat focul din cer pentru a putea fi folosit și de oameni pe pământ. În anul 1949, problema descoperirii elementului 61 este considerată rezolvată, iar numele propus de descoperitori este puțin modificat din prometheum, în promețiu.

Deci elementul 61 nu este nici illiniu, nici florențiu, nici cicloniu, ci promețiu.

#### b) ELEMENTE TRANSURANIENE

Sistemul periodic al elementelor, stabilit de Mendeleev, completat în 1913 cu legea numărului atomic descoperită de Moseley, arătau în mod clar că în natură sînt 92 de elemente chimice, de la hidrogen la uraniu.

În anul 1934, în Germania. O. Hahn, L. Meitner și F. Strassmann, iar în Italia fizicianul Enrico Fermi (1901—1954) fac experiențe asemănătoare. Ei observă că bombardînd în ciclotronul inventat de E.O. Lawrence nucleele de uraniu, cu neutroni încetiniți, uraniul captează neutroni și totodată se produce o radioactivitate artificială. La început se credea că aceasta s-ar datora unui element nou, încă nedescoperit. Problema avea să se lămurească în 1939, cînd O. Hahn și F. Strassmann au obținut fisiunea uraniului prin bombardarea nucleului acestuia cu neutroni. Cu acest prilej s-a constatat că în urma fisiunii nu se forma un nou element chimic, ci două elemente cunoscute și fiecare avea aproximativ jumătate din greutatea atomică a uraniului.

Primul element transuranian care ocupa loc în tabelul lui Mendeleev după uraniu avea să fie descoperit — cum se va vedea mai tîrziu — abia în anul 1940 și se va numi neptîniu. Apoi în următorii 30 de ani se descoperă încă 12 elemente transuraniene.

Aceste descoperiri au fost posibile prin progresele făcute și în aparatură și în metode.

Metodele folosite în descoperirea noilor elemente au fost următoarele :

1. Captări de neutroni prin eliminare de radiații beta ;
2. Adiția directă de protoni.

3. Adiția directă de proiectile complexe nucleare, conținând unul sau mai mulți protoni, de exemplu, deuteroni, nuclee de heliu, nuclee de carbon, nuclee de bor.

Din anul 1946, prin lucrările lui Mc Millan, P. Abelson și în special al grupului G. T. Seaborg, s-au descoperit 13 elemente, toate radioactive și toate mai grele decât uraniul. La început, neptuniul și plutoniul (ultimul întrebuințat și la fabricarea bombei atomice), apoi celelalte 11, de la americium la hahnium. Toate acestea, cu o viață extrem de scurtă, în general de câteva zile, ore sau secunde, cu excepția plutoniului care are o durată de înjumătățire de 20 000 ani.

Nici unul din aceste elemente nu se găsește liber în natură. Unele din ele au fost detectate în produsele ce au rămas de la exploziile termonucleare. S-a stabilit astfel că aceste elemente mai grele decât uraniul au apărut la formarea Universului, dar după o vreme forțele de coeziune internă nu mai erau suficiente ca să mențină în mod permanent structura atomilor și din cauza radioactivității s-au transformat în alte elemente mai stabile, cele pînă la uraniu. Așadar, din cele 120—150 elemente chimice existente după formarea lumilor s-a ajuns în vremea noastră la 92.

Faptul că în natură nu se găsesc elemente mai grele decât uraniul se explică prin faptul că timpul de viață mediu al acestor elemente radioactive este mai mic decât vîrsta globului nostru pămîntesc.

Prin radioactivitate, nucleele atomilor emit : 1) fie particule alfa (nuclee de heliu) și din cauză că aceste particule conțin cîte doi protoni, numărul de ordine al noului atom scade cu două unități și elementul nou se deplasează în tabelul lui Mendeleev cu două căsuțe la stînga ; 2) fie particula beta (electroni) și în acest caz noul element ce apare este cu o căsuță spre dreapta. Deci radioactivitatea duce întotdeauna la o transmutare a elementelor.



Dar aceasta nu este totul. Din cele 92 de elemente chimice stabile ale tabelului lui Mendeleev, 9 sînt încă radioactive și în decursul anilor ce vor urma (evident în miliarde de ani) și aceste elemente prin dezintegrare radioactivă se vor transforma în altele mai stabile (în special în plumb), iar ultimul element stabil în tabelul lui Mendeleev nu va mai fi uraniul cu numărul atomic 92, ci bismutul cu numărul atomic 83.

Așadar, în rezumat, numărul de elemente chimice se micșorează, materia se condensează în elemente mai stabile. Dar așa cum omul cu geniul său poate reconstitui astăzi elementele dispărute, va putea desigur și în viitor să le refacă pe cele ce vor mai dispărea între timp. Iată de ce realizarea pe cale artificială a elementelor transuraniene este unul din marile succese ale științei contemporane și o mare biruință a geniului omenesc.

### NEPTUNIUL ( $^{237}_{93}\text{Np}$ )

În anul 1938, O. Hahn, Lise Meitner și F. Strassmann publică rezultatele experiențelor lor asupra bombardării uraniului cu neutroni. Identifică un element cu o existență de numai 23 de minute și consideră că este izotopul uraniului cu număr atomic 235.

În anul 1940, Mc Millan (n. 1907) de la Universitatea din Berkeley (California) refăcînd această experiență (bombardează foițe subțiri de nitrat de uraniu cu neutroni) și studiînd proprietățile izotopului descoperit în Germania se îndoiește că este vorba de izotopul uraniului 235.

Această constatare o făcuse și italianul Emilio Segrè, în 1939, arătînd că nu este vorba de un element care seamănă cu uraniul cum crezuse inițial E. Fermi, ci probabil un transuranian, cu număr atomic 93. De altfel, în primăvara anului 1940 merge la Universitatea Berkeley și Philip Abelson (n. 1913) care era pasionat de problema radiațiilor și, avînd preocupări comune cu Mc Millan, hotărîseră să lucreze împreună. Ei studiază amănunțit proprietățile noului element și stabilesc că are valențe 4 și 6 ca și uraniul cu care se aseamănă și în alte proprie-

tăți. Sint convinși că este elementul cu număr atomic 93, deci primul transuranian, și publică lucrarea *Elementul radioactiv 93*. Faptul că puteau exista și elemente mai grele decât uraniul a produs o mare surpriză în cercurile științifice.

Mc Millan numește noul element neptuniu, căci în sistemul periodic este așezat după uraniu, așa cum planeta Neptun este după planeta Uran. Și exact cu 100 de ani înainte (în 1846, Galle descoperise planeta Neptun. Existența acestui prim element transuranian este apoi confirmată de K. Starke, F. Strassmann și O. Hahn în Germania. Izotopi ai neptuniului pot lua naștere și din U 239 și din U 235 și U 237.

Prima izolare în cantități măsurabile de neptuniu a fost făcută în 1944 de L.B. Magnusson și T.J. La Chapelle și în același an se obține și primul compus pur al neptuniului. Prin bombardarea a 30 kg de uraniu în ciclotron se obțin 2 părți de neptuniu la... un miliard de părți de uraniu. S-au obținut în total 45 micrograme din noul element. Din această cantitate infimă s-a putut prepara bioxidul de neptuniu ( $\text{NpO}_2$ ) și s-a constatat că acesta este izomorf cu bioxidul de uraniu și de toriu.

În stare pură, elementul neptuniu se prepară prin încălzirea trifluorurii de neptuniu la  $1200^\circ\text{C}$ , în prezența vaporilor de bariu. Neptuniul metalic este argintiu și nu este atacat de aer în condiții normale.

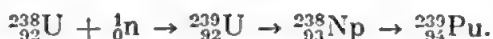
Până în prezent s-au obținut izotopi ai neptuniului cu numerele de masă cuprinse între 229—241, dar cel mai stabil este izotopul 237.

## PLUTONIUL ( ${}_{94}^{244}\text{Pu}$ )

În toamna anului 1940, Mc Millan începe să lucreze — tot la Berkeley — cu G.T. Seaborg. Mc Millan era convins că în fracțiunile minuscule de neptuniu mai există încă un element. Într-adevăr, în decembrie 1940, G.T. Seaborg împreună cu E.M. Mc Millan, A.C. Wahl, E.O. Lawrence, și J.C. Kennedy, bombardind uraniul cu deuteroni, reușesc să separe o fracțiune cu radioactivitate alfa. Ei

identifică elementul 94. Doresc să facă cunoscută această descoperire și o trimite spre publicare în 1941. Secretele războiului opresc însă publicarea și ea va apărea abia după sfârșitul cataclismului, în 1946. Mc Millan dăduse elementului 93 provenit din uraniu numele neptuniu, tot așa și grupul Seaborg dă noului element (94) numele plutoniului, căci așa precum planeta Neptun este după Planeta Uran și planeta Pluto este după Neptun.

Reacția de formare a plutoniului este dată schematic de reacția :



Posibilitatea obținerii uraniului 239 prezintă o deosebită importanță practică deoarece el se poate folosi drept combustibil nuclear în reactoare atomice și este mai ieftin decât U 235.

Separarea plutoniului de neptuniu se bazează pe faptul că față de plutoniul neptuniul se oxidează. La începutul anului 1945, B.B. Cunningham și L.B. Werner reușesc să izoleze circa 30 de micrograme din acest element, din care s-au putut obține diferiți compuși ai plutoniului, cum sînt : iodatul, peroxidul și fluorura dublă de amoniu și plutoniu. Toxicitatea plutoniului este extraordinar de mare : inhalarea unei milionimi de gram provoacă moartea sigură a unui om (cu un pumn de plutoniul, circa 4 kg, toată populația globului ar putea fi otrăvită).

Plutoniul are și trista faimă de a fi fost folosit la construirea bombei atomice ce a fost lansată la Nagasaki (prima, cea de la Hiroșima, fusese confecționată din U 235).

Se cunosc 15 izotopi ai plutoniului (232—244), dintre care cel mai stabil este cel cu numărul de masă 244, cu timpul de înjumătățire  $8,18 \cdot 10^7$  ani.

G.T. Seaborg a prevăzut că este posibil ca plutoniul să se găsească și în natură, evident în cantități extrem de mici, în unele minerale de uraniu din cauza proceselor de degradare radioactivă. Această prezență a fost într-adevăr constatată însă este mai mult simbolică : o parte de plutoniul la  $10^{11}$  părți de uraniu.

În prezent plutoniul se întrebuințează drept combustibil nuclear în unele tipuri de reactoare atomice.

## AMERICIUL ( $^{243}_{95}\text{Am}$ )

Echipa de cercetători compusă din R.A. James, L.O. Morgan și A. Ghiorso și condusă de G.T. Seaborg continuă cercetările cu ciclotronul Universității din Berkeley. Ei nu mai bombardează uraniul cu neutroni, ci plutoniul cu neutroni și apoi uraniul cu particule alfa. În urma acestor experiențe, în 1944, ei reușesc să obțină elementul 95.

Astfel, prin bombardarea uraniului cu neutroni ia naștere și plutoniul, iar izotopul acestuia, Pu 241, prin emisiune de electroni (radiații beta) trece în Am 241 potrivit reacției :



Dintre cei 11 izotopi ai americiului (237—247), cel mai stabil este izotopul cu numărul de masă 243, cu timpul de înjumătățire de 7 650 ani.

Elementul a fost numit americium (de la America) prin analogie cu elementul din pământurile rare, europiu (de la Europa), care în tabelul lui Mendeleev ocupă căsuța de deasupra și cu care are asemănări clare. Are proprietăți similare cu neptuniul și plutoniul. Este un metal argintiu, foarte maleabil și ductil. Cu hidrogenul formează hidruri.

Americiul face parte din familia actinidelor, în care ocupă locul al 6-lea, așa precum europiul care face parte din familia lantanidelor ocupă tot locul al 6-lea.

## CURIUL ( $^{247}_{96}\text{Cm}$ )

Colectivul G.T. Seaborg, R.A. James și A. Ghiorso face în continuare cercetări în acest domeniu al obținerii de elemente transuraniene. Ei au experiență ca nici un alt grup de cercetare și aparatură din cea mai modernă. Sint în măsură să-și extindă metoda de lucru și astfel, în toamna anului 1944, bombardind în ciclotron americiul cu neutroni și apoi plutoniul cu ioni de heliu, identifică un nou element, cel cu numărul atomic 96, care și el prezenta asemănări mari cu elementele pământurilor rare.

Metalul în stare pură a fost obținut în 1947 de L.B. Werner și Isadore Perlman prin reducerea trifluorurii de curiu cu vapori de bariu la 1 100—1 300°C. în vid.

Au fost izolați 13 izotopi ai curiului, cu numerele de masă 233—250, cel mai stabil fiind izotopul 247, cu timpul de înjumătățire  $16,4 \cdot 10^6$  ani.

Curiumul este un metal argintiu, mai maleabil decât plutoniul și mai reactiv decât americiul; el se combină cu azotul uscat, iar soluțiile sărurilor sale descompun apa. Primul compus al elementului 96 a fost realizat în toamna anului 1947. Numele acestui nou element i-a fost dat prin analogie cu al pământurilor rare, cu cel din imediata sa vecinătate, gadoliniu. Acesta poartă numele chimistului finlandez J. Gadolin, iar cel transuranian numele savanților francezi Curie.

Cercetarea proprietăților acestui element prezintă dificultăți deosebite din cauza puternicei sale radioactivități.

### BERKELIUL ( $^{249}_{97}\text{Bk}$ )

Așa precum la începutul secolului trecut, H. Davy, aplicând metoda electrolitică descoperă potasiul și folosind în continuare această metodă nouă a ajuns să descopere sodiul, calciul, stronțitul, bariul și magneziul, tot așa colectivul de la Berkeley continua să aplice metoda bombardării nucleelor metalelor grele cu particule mai ușoare și obține astfel o serie de noi elemente transuraniene.

În anul 1949, grupul G.T. Seaborg, S.G. Thomson și A. Ghiorso bombardează americiul cu ioni de heliu, obținând un nou element, izotopul 245, care avea să aibă proprietăți asemănătoare cu terbiul:



Separarea noului metal, cel care va avea numărul atomic 97, se face prin metoda schimbărilor de ioni. Numele i-a fost dat sub influența asemănării sale cu terbiul, adică așa cum terbiul fusese numit după orașul Ytterby, de unde a fost extras pentru prima dată, tot așa și elementul 97 primește numele de berkelium după orașul Berkeley în care a fost descoperit.

Cantități măsurabile din noul element aveau să se obțină abia în anul 1958 de către S.G. Thomson și B.B. Cunningham.



## CALIFORNIUL ( $^{249}_{98}\text{Cf}$ )

Grupul de la Berkeley continua seria experiențelor și totodată seria succeselor. Colectivul G.T. Seaborg, S.G. Thomson, K. Street Jr. și S. Ghiorso bombardează curiul cu ioni de heliu și obțin (în 1950) elementul 98 (izotopul 245), care prezenta asemănări cu elementul disprosiu din grupa pământurilor rare.

Și pînă acum, din noile elemente se obțineau numai cîteva micrograme, dar de astădată rezultaseră abia cîteva mii de atomi din izotopul 245. Studiarea proprietăților sale a fost posibilă numai prin progresele deosebite făcute în analizele chimice și anume dezvoltarea ultramicrochimiei. Aceasta consta în trecerea de la baloane, eprubete și retorte, balanțe analitice și instalații de filtrare, la aparatură de mare finețe, seringi, micropipete, iar manipularea lor se face sub microscop. Balanțele au fost și ele miniaturizate. Prin aceste tehnici de mare finețe a fost posibil să se constate că noul element nu este trivalent, cum se credea prin asemănarea cu disprosiul, ci tetravalent. El primește numele californiu (Universitatea Berkeley se găsește în statul California). Și din acest element, cantități măsurabile au fost obținute în 1959 de cuplul B.B. Cunningham și S.G. Thomson.

Se cunosc 16 izotopi ai californiului (240—255), cel mai stabil fiind cel cu numărul de masă 251, care are timpul de înjumătățire de 900 ani.

Dacă plutoniul este cel mai toxic dintre elementele transuraniene, californiul este cel mai scump. El costă 10 milioane dolari gramul. Este o importantă sursă de neutroni și asigură pornirea reactorilor nucleari. Surse infime de californiu scot la iveală „fisuri“ la avioane și dau rezultate foarte bune la stabilirea gradului de poluare a aerului și în prospectările miniere.

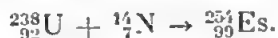
## EINSTEINIUL ( $^{253}_{99}\text{Es}$ )

Grupul de la Berkeley a reușit să izoleze, în 1952 — prin bombardarea uraniului 238 cu neutroni —, izotopul 253 al elementului 99. La lucrările de descoperire și izolare a

acestui element, grupul format din G.T. Seaborg, A. Ghiorso și S.G. Thomson a fost completat cu încă 13 cercetători.

În anul 1952, în S.U.A. se face o explozie experimentală cu o bombă cu hidrogen și după analizele făcute mai târziu asupra deșeurilor rămase se constată și prezența acestui nou element, ce fusese numit einsteiniu, în cinstea marelui savant A. Einstein.

Mai târziu s-a constatat că einsteiniul  $^{254}_{99}\text{Es}$  se poate obține și din uraniu, prin bombardarea cu azot :



Cantități măsurabile de einsteiniu au fost obținute în 1961 de colectivul B.B. Cunningham, J.C. Wallmann, L. Phillips și R.G. Gatti.

### FERMIUL ( $^{253}_{100}\text{Fm}$ )

În anul 1953, grupul celor 16 cercetători de la Berkeley sub conducerea lui G.T. Seaborg izolează din resturile rezultate la explozia termonucleară experimentală din 1952 un nou element, cel cu numărul atomic 100. El a fost apoi obținut și printr-un intens bombardament al uraniului cu ioni de oxigen :



Și acest element a fost separat prin metoda schimbărilor de ioni.

Fiind cel de-al 100-lea element din sistemul periodic inițial, s-a propus să fie numit centuriu (Ct), dar ulterior a fost numit fermiu, în cinstea savantului de origine italiană Enrico Fermi (1901—1954).

### MENDELEEVUL ( $^{256}_{101}\text{Md}$ )

În anul 1955, grupul G.T. Seaborg, B.G. Harvey, G.R. Choppin, S.G. Thomson și S. Ghiorso, prin bombar-

darea einsteiniului cu ioni de heliu au obținut elementul 101 :



Este numit mendeleeviu în cinstea chimistului rus D. Mendeleev, care i-a presupus existența, numindu-l eka-taliu, prezicându-i și proprietățile fizice și chimice.

Descoperirea elementului 101 arată într-un mod strălucit unul din marile succese ale geniului omenesc. Astfel, s-a putut supune bombardamentului cu particule alfa o cantitate de einsteiniu (izotopul 253) de numai 0,000 000 000 000 5 grame, depusă electrolitic pe o foaie de aur. Întrucât căldura dezvoltată în timpul bombardamentului era mare, pentru a nu se topi aurul, foaia trebuia tot timpul să fie răcită cu heliu lichid.

După terminarea iradierii, foaia de aur a fost dizolvată în apă regală și apoi cei... 17 atomi de mendeleeviu ce s-au format au fost separați prin metoda schimbătorilor de ioni. Din această infimă cantitate, greu de imaginat, s-au putut stabili și proprietățile elementului 101.

Până în prezent au fost izolați 11 izotopi ai mendeleeviului (248—258) cel mai stabil fiind izotopul 258, care are timpul de înjumătățire de 54 zile.

## NOBELIUL ( ${}^{258}_{102}\text{No}$ )

Descoperirea celui de-al 102-lea element a pus probleme deosebite cercetătorilor de la Berkeley și Dubna, prin viața scurtă care îl caracterizează. Primele încercări ale grupului de la Berkeley pentru descoperirea elementului 102 datează din anul 1957, când prin bombardarea curiului 244 cu ioni de carbon au obținut izotopul 253 al noului element, care a fost numit nobeliu în cinstea chimistului și inventatorului suedez Alfred B. Nobel (1833—1896). El rezultă potrivit uneia dintre reacții :



La Dubna, în anul următor, se obține același izotop, bombardind plutoniul 241 cu ioni de oxigen, dar viața ex-

trem de scurtă a acestui izotop (3 secunde) nu a permis identificarea certă cerută de omologarea descoperirii.

Grupul de la Berkeley, continuând cercetările, obțin izotopul 254 al nobeliului prin bombardarea curiului 246 cu ioni de carbon, care avea timpul de înjumătățire de 3 s.

La descoperirea nobeliului a lucrat și un grup de savanți americani, englezi și suedezi de la Institutul Nobel din Stockholm.

În prezent se cunosc 9 izotopi ai nobeliului, cel mai stabil fiind cel cu numărul de masă 259, care are timpul de înjumătățire de 54 minute.

### LAWRENCIUL ( ${}_{43}^{238}\text{Lw}$ )

La sfârșitul anului 1938, colectivul de la Berkeley este compus din A. Ghiorso, T. Sikkeland, A.E. Larsh și R.M. Latimer. Întrucât G.T. Seaborg fusese trecut ca președinte al Comisiei de energie atomică a S.U.A., șeful colectivului de cercetători devine A. Ghiorso. Grupul de la Berkeley, în 1961, anunță o nouă descoperire și anume că bombardând în ciclotron californiul cu ioni de bor au obținut izotopul 258 al elementului 103. El este numit lawrenciu în cinstea lui E.O. Lawrence, inventatorul ciclotronului cu ajutorul căruia s-au făcut atâtea descoperiri. Peste 4 ani cercetătorii de la Dubna au obținut izotopul 256 al lawrenciului, bombardând americiul 243 cu ioni de oxigen. Până azi se cunosc 6 izotopi ai lawrenciului, cu numere de masă cuprinse între 255 și 266, cel mai stabil fiind izotopul 260, cu timpul de înjumătățire de 3 minute.

### KURCEATOVIIUL ( ${}_{74}^{263}\text{Ku}$ ) sau Rutherfordiul ( ${}_{74}^{263}\text{Rf}$ )

În anul 1964, grupul de la Berkeley din California este nevoit să cedeze cinstea unei importante descoperiri altui institut. Institutul Unificat din Dubna (U.R.S.S.). Un colectiv de fizicieni și chimiști sovietici de sub conducerea savantului G.M. Flerov anunță că prin bombardarea plutoniului cu ioni de neon se obține elementul 104, mai precis izotopul 260. Pentru noul element s-a propus numele

kurceatoviu, în cinstea savantului sovietic Igor V. Kurceatov (1903—1960), care pe lângă contribuții importante în fizica nucleară a condus construirea în U.R.S.S. a unor centrale nucleare de mare putere.

Peste 5 ani, cercetătorii americani de la Berkeley obțin alți doi izotopi ai elementului 104 (izotopii 257 și 259) prin bombardarea californiului cu ioni de carbon. Ei au propus ca noul element să poarte numele de rutherfordiu, în cinstea fizicianului englez E. Rutherford.

Deși numele este încă în curs de omologare, se presupune că se va adopta denumirea de kurceatoviu (sau dubniu).

HAHNIUL ( $^{261}_{105}\text{Hn}$ ) sau ( $^{261}_{105}\text{Ha}$ )  
sau *Nielsbohriu* ( $^{261}_{105}\text{Ns}$ )

Grupul de cercetători de la Dubna din U.R.S.S., condusi de fizicianul G N. Flerov au realizat sinteza elementului transuranian 105 prin bombardarea americiului 243 cu ioni de neon, accelerați în ciclotron.

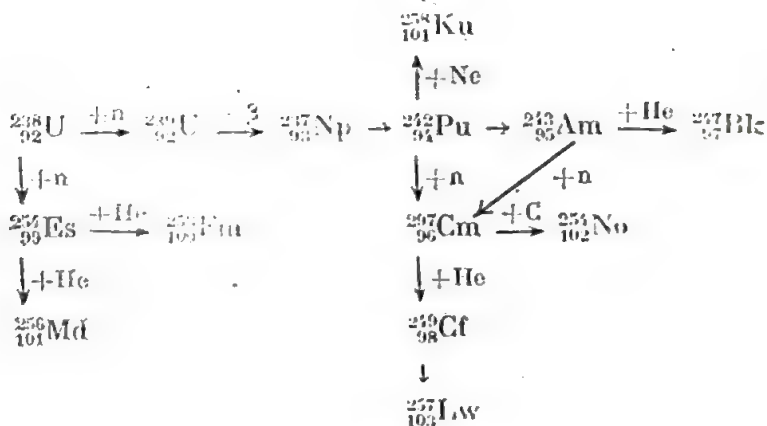
La numai doi ani după această comunicare, în 1970, grupul de cercetători americani de la laboratorul Lawrence din Berkeley a obținut un izotop al elementului 105, prin bombardarea californiului cu ioni de azot.

Numele noului element nu a fost încă omologat. Cercetătorii de la Dubna au propus numele de nielsbohriu (Ns) în cinstea fizicianului danez Niels Bohr, iar cercetătorii de la Berkeley au propus ca noul element să poarte numele de hahniu (Ha sau Hn) în cinstea chimistului german Otto Hahn (premiul Nobel pentru chimie, în 1944). Otto Hahn (1877—1968) a fost membru de onoare al Academiei R.S. România.

S-a stabilit chiar și timpul de înjumătățire a elementului 105, ca fiind de numai 0,003 secunde, și este explicabil că în unele cercuri științifice se mai pun încă semne de întrebare asupra existenței sale.



**O SCHEMĂ SIMPLIFICATĂ A OBTÎNERII  
ELEMENTELOR TRANSURANIENE.**



**BIBLIOGRAFIE SPECIALĂ**

- HAÏSSINSKY M. *Les nouveau éléments chimiques et le système périodique* (Bul. Chim. Fr. 1949—668).
- SEABORG, G. T. *The transuranium elements*, Imprimerie Royale, Stockholm, 1952.
- GAJDANSKI, V. I. *Elemente noi in sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev*, Edit. tehnică, București, 1957.
- ĐUCROCK A. *Romanul materiei*, Edit. științifică, București, 1963.

**PREZENTAREA CRONOLOGICĂ  
A DESCOPERIRII ELEMENTELOR CHIMICE**

Anul descoperirii	Numele elemen- tului	Simbol și nr. atomic	Descoperitor	Observații
Antichitate	Aur	79 Au	Necunoscut	
Antichitate	Argint	47 Ag	Necunoscut	
Antichitate	Cupru	29 Cu	Necunoscut	
Antichitate	Staniu	50 Sn	Necunoscut	
Antichitate	Plumb	82 Pb	Necunoscut	
Antichitate	Mercur	80 Hg	Necunoscut	
Antichitate	Fier	26 Fe	Necunoscut	
Antichitate	Sulf	16 S	Necunoscut	
Antichitate	Carbon	6 C	Necunoscut	
1200				
1250	Arsen	33 As	Albertus Magnus	
1400				
1450	Stibiu	51 Sb	B. Valentinus (W. Tölde)	
1500				
1520	Zinc	30 Zn	Paracelsus	
1740	"		A.S. Marggraff	
1600				
1669	Fosfor	15 P	H. Brand	
1700				
1735	Cobalt	27 Co	G. Brandt	
1740	Bismut	83 Bi	L.H. Pott	1737, Hellet
1753	"		N. Geoffroy	
1741	Platina	78 Pt	Ch. Wood	
1750	"		R. Watson	
1751	Nichel	7 Ni	A.F. Cronstedt	
1766	Hidrogen	1 H	H. Cavendish	1661, R. Boyle

Anul descoperirii	Numele elementului	Simbol și nr. atomic	Descoperitor	Observații
1772	Azot	7 N	D. Rutherford	
1777	"		C.W. Scheele	
1774	Oxigen	8 O	J. Priestley	1771, C.W. Scheele
1774	Clor	17 Cl	C.W. Scheele	
1774	Mangan	25 Mn	J.G. Gahn	
1782	Molibden	42 Mo	P.J. Hjelm	
1782	Telur	52 Te	F.J. Müller v. Reichenstein	
1783	Wolfram	74 W	J.J. și F.d'Elhuyar	
1789	Uraniu	92 U	M.H. Klaproth	(Oxid)
1841	"		E.M. Peligot	
1790	Stronțiu	38 Sr	A. Crawford	
1808	"		H. Davy	
1791	Zirconiu	40 Zr	M.H. Klaproth	(Oxid)
1824	"		J.J. Berzelius	
1791	Titan	22 Ti	W. Gregor	(Oxid)
1794	"		M.H. Klaproth	
1825	"		J.J. Berzelius	
1794	Ytriu	39 Y	J. Gadolin	(Oxid)
1843	"		C.G. Mosander	
1797	Beriliu	4 Be	L.N. Vauquelin	
1828	"		F. Wöhler	
1828	"		De Bussy	
1797	Crom	24 Cr	L.N. Vauquelin	1857, Deville
1800	—	—	—	
1801	Niobiu	41 Nb	C. Hatchett	
1844	"		H. Rose	
1864	"		C.W. Blomstrand	
1802	Tantal	73 Ta	A.G. Ekeberg	
1803	Ceriu	58 Ce	M.H. Klaproth	(Oxid)
1803	"		S. Hisinger și J.J. Berzelius	
1826	"		C.G. Mosander	

Anul descoperirii	Numele elemen- tului	Simbol și nr. atomic	Descoperitor	Observații
1803	Paladiu	46 Pd	W.H. Wollaston	
1803	Rodiu	45 Rh	W.H. Wollaston	
1804	Osmiu	76 Os	S. Tennant	
1804	Iridiu	77 Ir	S. Tennant	
1807	Potasiu	19 K	H. Davy	
1807	Sodiu	11 Na	H. Davy	
1808	Bariu	56 Ba	H. Davy	
1808	Calciu	20 Ca	H. Davy	
1808	"		J.J. Berzelius și D. Pontin	
1808	Magneziu	12 Mg	H. Davy	1774. J. Gahn
1830	"		A. Bussy	(Izolează)
1808	Bor	5 B	J.L. Gay-Lussac și Thénard	
1808	"		H. Davy	
1811	Iod	53 I	B. Courtois	
1817	Cadmiu	48 Cd	F. Stromeyer	
1927	"		J.W. Marden și N.N. Rich	
1817	Litiu	3 Li	J.A. Arfvedson	
1818	"		H. Davy	
1817	Seleniu	54 Se	J.J. Berzelius	
1823	Siliciu	14 Si	J.J. Berzelius	1811, Gay- Lussac
1855	"		H.St.C. Deville	(cristalin)
1825	Aluminiu	13 Al	H.C. Orsted	
1827	"		F. Wöhler	
1826	Brom	35 Br	A.J. Balard	
1828	Toriu	90 Th	J.J. Berzelius	
1830	Vanadiu	23 V	N.G. Sefström	
1839	Lantan	57 La	C.G. Mosander	
1843	Erbiu	68 Er	C.G. Mosander	1880, Cleve
1843	Terbiu	65 Tb	C.G. Mosander	
1844	Ruteniu	44 Ru	C. Claus	

Anul descoperirii	Numele elementului	Simbol și nr. atomic	Descoperitor	Observații
1860	Cesiu	55 Cs	R.W. Bunsen și G.R. Kirchhoff	
1882	"		C. Seterberger	
1861	Rubidiu	37 Rb	R.C. Bunsen și G.R. Kirchhoff	
1882	"		C. Seterberger	
1861	Taliu	81 Tl	W. Crookes	
1862	"		C.D. Lamy	
1863	Indiu	49 In	F. Reich și T. Richter	
1868	Heliu	2 He	P.J.C. Jansen	
1869	"		J.N. Lockyer	
1895	"		W. Ramsay și P.T. Cleve	
1875	Galiu	31 Ga	L. de Boisbaudran	
1878	Yterbiu	70 Yb	J.Ch.G. de Marignac	
1907	"		G. Urbain	(izolat)
1879	Holmiu	67 Ho	P.T. Cleve	1886
				Boisbaudran
1879	Samariu	62 Sm	L. de Boisbaudran	
1879	Scandiu	21 Sc	L.F. Nilson	
1879	Tuliu	69 Tu	P.T. Cleve	
1879	"		L. de Boisbaudran	
1880	Gadolinu	64 Gd	J.Ch. de Marignac	(Oxid)
1886	"		L. de Boisbaudran	
1885	Neodim	60 Nd	C. Auer V. Welsbach	
1885	Praseodim	59 Pr	C. Auer V. Welsbach	
1886	Disprosiu	56 Dy	L. de Boisbaudran	
1886	Fluor	9 F	H. Moissan	
1886	Germaniu	32 Ge	C. Winkler	
1889	Europiu	63 Eu	W. Crookes	
1892	"		Boisbaudran	
1896	"		E. Demarcay	

Anul descoperirii	Numele elementului	Simbol și nr. atomic	Descoperitor	Observații
1894	Argon	18 Ar	W. Ramsay și J.W.S. Rayleigh	1785, Cavendish
1898	Kripton	36 Kr	W. Ramsay și M. W. Travers	
1898	Neon	10 Ne	W. Ramsay și M. W. Travers	
1898	Xenon	54 Xe	W. Ramsay și M. W. Travers	
1898	Poloniu	84 Po	P. și M. Curie	
1898	Radiu	88 Ra	P. și M. Curie	
1910	"		M. Curie și A. Debierne	
1899	Actiniu	89 Ac	A. Debierne	
1899	Actiniu		F. Giesel	
1900	"		"	
1900	Radon	86 Rn	F.E. Dorn	
1907	Lutețiu	71 Lu	G. Urbain	
1907	Lutețiu		G. Auer V. Welsbach	
1917	Protactiniu	91 Pa	O. Hahn și L. Meitner	
1917	"		F. Soddy și J.A. Cranston	
1923	Hafniu	72 Hf	D. Coster și G. Hevesy	
1925	Reniu	75 Re	W. și Ida Noddack	
1937	Tehnețiu	43 Te	E. Segré și G. Perrier	
1939	Franciu	87 Fr	Margueritte Perey	
1940	Astatiniu	85 At	D.R. Corson, Mc Kenzie și E. Segre	
1940	Neptuniu	93 Np	Mc Millan și O. Abelson	
1940	Plutoniu	94 Pu	G.T. Seaborg și Mc Millan, J.W. Kennedy și A.C. Wahl	



Anul descoperirii	Numele elemen- tului	Simbol și nr. atomic	Descoperitor	Observații
1944	Americiu	95 Am	G.T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso și L.O. Morgan	
1944	Curiu	96 Cm	G.T. Seaborg, R. A. James și A. Ghiorso	
1945	Protactiniu	91 Pa	L.A. Marinsky și L.E. Glendenin	
1949	Berkeliu	97 Bk	G.T. Seaborg, G. G. Thompson și A. Ghiorso	
1950	Californiu	98 Cf	G.T. Seaborg, G. G. Thompson și A. Ghiorso	
1952	Einsteiniu	99 Es	A. Ghiorso și G. T. Seaborg, G. G. Thompson, G.H. Higgins ș.a.	
1953	Fermiu	100 Fm	A. Ghiorso, G. T. Seaborg G.G. Thompson, G.H. Higgins ș.a.	
1955	Mendelee- viu	101 Md	A. Ghiorso, G.T. Seaborg, B.G. Harvey și alții	
1958	Nobeliu	102 No	A. Ghiorso, G.T. Seaborg, T. Sikke- land și alții	
1961	Lawrenciu	103 Lw	A. Ghiorso, T. Sikkeland, R.E. Larsh și R.T. Latimer	
1966	Kurceatoviu	104 Ku	C.N. Flerov (de la Inst. Unificat Dubna)	
1970	Hahnium	105 Hn	Univ. Berkeley	

# PREZENTAREA ALFABETICĂ A ELEMENTELOR CHIMICE

	Capitolul	Pagina	Observații
ACTINIU	XIII	257	
ALUMINIU	VI	155	
AMERICIU	XIV b	268	
ANTIMONIU	--		v. STIBIU
ARGINT	I	31	
ARGON	XII	232	
ARSEN	II	72	
ASTATIN	XIV a	261	
AUR	I	16	
AZOT	III a	94	
BARIU	V b	140	
BERILIU	VI	161	
BERKELIU	XIV b	269	
BISMUT	II	76	
BOR	VI	144	
BROM	VII	180	
CADMIU	XI	226	
CALCIU	V b	139	
CALIFORNIU	XIV b	270	
CARBON	I	65	
CERIU	VI	154	
CESIU	VIII	194	
CLOR	VII	165	
COBALT	III b	103	
COSITOR	--		v. STANIU
CROM	XI	221	
COLUMBIU	--		v. NIOBIU
CUPRU	I	37	
CURIU	XIV b	268	
DISPROSIU	IX	202	
EINSTEINIU	XIV b	270	
ERBIU	IX	202	
EUROPIU	IX	202	
FERMIU	XIV b	271	
FIER	I	51	
FLUOR	VII	184	

	Capitolul	Pagina	Observații
FOSFOR	II	77	
FRANCIU	XIV a	260	
GADOLINIU	IX	202	
GALIU	X	211	
GERMANIU	X	218	
HAENIU	VIII	198	
HAENIU	XIV b	274	
HELIU	XII	238	
HIDRARGIR	—		v. MERCUR
HIDROGEN	III a	90	
HOLMIU	IX	202	
ILINIU	—		v. PROMETIU
INDIU	VIII	198	
IOD	VII	175	
IRIDIU	IV	121	
KALIU	—		v. POTASIU
KRIPTON	XII	240	
KURCEATOVIU	XIV b	273	
LANTAN	IX	202	
LAWRENCIU	XIV b	273	
LITIU	V a	136	
LUTETIU	IX	202	
MAGNEZIU	V b	140	
MANGAN	III b	107	
MASURIU	—		v. TEHNETIU
MENDELEEVIU	XIV b	271	
MERCUR	I	48	
MOLIBDEN	III b	109	
NATRIU	—		v. SODIU
NEODIM	IX	202	
NEON	XII	240	
NEPTUNIU	XIV b	265	
NICHEL	III b	105	
NIObIU	XI	222	
NOBELIU	XIV b	272	
OSMIU	IV	121	
OXIGEN	III a	96	
PALADIU	IV	120	

	Capitolul	Pagina	Observații
PLATINĂ	IV	116	
PLUMB	I	45	
PLUTONIU	XIV b	266	
POLONIU	XIII	252	
POTASIU	V a	127	
PRASEODIM	IX	202	
PROMETIU	XIV a	262	
PROTACTINIU	XIII	257	
RADIU	XIII	253	
RADON	XIII	255	
RENIU	VIII	200	
RODIU	IV	120	
RUBIDIU	VIII	196	
RUTENIU	IV	123	
SAMARIU	IX	202	
SCANDIU	X	216	
SELENIU	XI	225	
SILICIU	VI	156	
SODIU	V a	127	
STANIU	I	42	
STIRIU	II	74	
STRONTIU	V b	139	
SULF	I	62	
TALIU	VIII	197	
TANTAL	XI	223	
TEHNETIU	XIV a	259	
TELUR	III b	110	
TERBIU	IX	202	
TITAN	VI	152	
TORIU	XIII	259	
TULIU	IX	202	
URANIU	XIII	246	
VANADIU	XI	228	
WOLFRAM	III b	112	
XENON	XII	241	
YTERBIU	IX	202	
YTRIU	IX	202	
ZINC	II	84	
ZIRCONIU	VI	159	

## BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

- ALBU, C.D. și BREZEANU, M. *Mică enciclopedie de chimie*. Edit. enciclopedică, București, 1974.
- BOBROV, L., BRAGUNOV, E., s.a. *Călătorie în lumea elementelor*. Edit. științifică, București, 1965.
- COUPIN, N. *Lectures scientifiques sur la chimie*, Libr. Colin, Paris, 1914.
- CUEILLERON, J. *Histoire de la chimie*, Presses Universitaires de France, Paris, 1957.
- DELACRE, M. — *Histoire de la chimie*, Gauthiers — Villars, Paris, 1920.
- GAY, JULES *Lectures scientifiques*, Hachette, Paris, 1906.
- HAMPEL, A.C. *The encyclopedia of the chemical elements*, Reinold, New-York, 1963.
- HOLMYARD, E.J. *Inorganic chemistry*, Edward Arnold & Co., London, 1933.
- JAFFE, B. *CRUCIBLES The Story of Chemistry*, Dover Publications, New York, 1976.
- LOCKEMAN, G. *Histoire de la chimie*, Dunod, Paris, 1962.
- MELLOR, J.W. *Modern inorganic chemistry*, Longmans, Green, N. York, 1921.
- MIRONESCU, M. și ALBU, C.D. *Din istoria descoperirilor elementelor chimice*, Edit. științifică, București, 1971.
- MOORE, F.J. *History of chemistry*, Mc Graw Hill, London, 1939.
- OSTWALD, W. *L'évolution d'une science : la chimie*, Flammarion, Paris, 1912.
- PARKES, G.D. *Mellor's modern inorganic chemistry*, Longmans-Green, London, 1956.
- PARTINGTON, J.R. — *A short history of chemistry*, Macmillan and Co, London, 1937.
- RÖMPP, H. *Chemie der Metalle*, Kosmos, Stuttgart, 1942.
- THORPE E. *History of chemistry*, Watts & Co., London, 1924.
- WEEKS, M.E., *Discovery of the elements*, Journal of chemical education, New York, 1956.
- WALDEN, D. *Histoire de la chimie*, Lamarre, Paris, 1945.
- WALDEN, D. *Drei Jahrtausende Chemie*, W. Limbert Verlag, Berlin, 1944.





# CUPRINS

<b>PREFATĂ</b> de acad. prof. Em. Bratu . . . . .	5
<b>Introducere</b> . . . . .	9
I. Elementele chimice cunoscute în lumea antică . . . . .	15
II. Elemente descoperite de alchimisti . . . . .	71
III. Alte elemente descoperite până în 1789 (cînd Lavoisier întocmește o primă listă științifică a lor) . . . . .	89
IV. Metalele platinice . . . . .	115
V. Elemente descoperite prin procedee electrochimice . . . . .	126
VI. Elemente descoperite cu ajutorul sodiului și potasiului . . . . .	144
VII. Halogenii . . . . .	164
VIII. Primele elemente descoperite pe cale spectrală . . . . .	192
IX. Metalele pămînturilor rare . . . . .	202
X. Mendeleev clasifică științific elementele chimice cunoscute și prezice descoperirea altora . . . . .	212
XI. Alte elemente descoperite de la sfîrșitul secolului al XVIII-lea la începutul secolului al XX-lea . . . . .	221
XII. Gazele rare . . . . .	230
XIII. Descoperirea elementelor cu radioactivitate naturală . . . . .	243
XIV. Elemente descoperite pe cale artificială . . . . .	259
— Prezentarea cronologică a descoperirii elementelor chimice . . . . .	276
— Prezentarea alfabetică a elementelor chimice . . . . .	282
Bibliografie generală . . . . .	285

Lector : GHEORGHE FOLESCU  
Tehnoredactor : MARIANA PUȘCAȘU

---

Bun de tipar 26.V.1981, apărut 1981.

Comanda nr. 1866. Coli de tipar 18.



Comanda nr. 10 186  
Combinatul Poligrafic „Casa Școlară”  
Piața Școlară nr. 1 — București,  
Republica Socialistă România









«Descoperirea elementelor chimice are asemănări cu înfruntarea și cucerirea celor mai înalte piscuri de munți. Aceeași pasiune, aceeași răbdare și perseverență, aceleași primejdii, eșecuri și sacrificii pînă la eroism, dar și satisfacțiile și bucuriile succesului.»

Acad. prof. EM. BRATU

Lei 7,75